



TITLE:

全反射X線分光法の開発と有機超薄
膜の物性に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

林, 好一

CITATION:

林, 好一. 全反射X線分光法の開発と有機超薄膜の物性に関する研究. 京都大学, 1996, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1996-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3110582>

RIGHT:

全反射X線分光法の開発と 有機超薄膜の物性に関する研究

平成8年1月

林 好一

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	2
1.1.1 有機超薄膜エレクトロニクスの基本概念	2
1.1.2 有機超薄膜評価法の現状	3
1.1.3 全反射X線分析法	4
1.2 本研究の目的	7
1.3 本論文の構成	8
参考文献	9
第2章 薄膜試料作製及び電気物性評価法	11
2.1 緒言	12
2.2 真空蒸着法	13
2.2.1 真空蒸着法の原理	13
2.2.2 真空蒸着装置	18
2.2.3 蒸着法の実際	20
2.3 導電率測定法	24
2.3 昇華精製装置	26
参考文献	30
第3章 全反射X線分析法の原理	31
3.1 緒言	32
3.2 X線の全反射現象	33
3.3 エネルギー分散型全反射X線回折法	36
3.3.1 全反射X線回折法	36
3.3.2 エネルギー分散型X線回折法	37
3.3.3 全反射X線蛍光分析	39
3.3.4 垂直および面内タイプX線回折計	41
3.3.5 エネルギー分散型全反射X線回折装置の構成	41
3.3.6 測定および解析上の注意	49
3.3.7 X線プロファイルの入射角依存性	51
3.4 エネルギー分散型X線反射率法	53
3.4.1 原理	53
3.4.2 装置の構成	54

3.4.3	バンドパスフィルター	56
3.4.4	測定法	59
3.4.5	(W/C) ₁₂ /Si 多層膜の X 線反射率測定	61
	参考文献	63
第 4 章	全反射面内 X 線回折測定による n-アルカン蒸着膜の面内構造の動的評価	65
4.1	緒言	66
4.2	試料	68
4.3	n-C ₃₃ H ₆₈ 蒸着膜の構造及び分子配向	70
4.3.1	実験方法	70
4.3.2	結果と考察	70
4.4	熱処理による分子再配向過程の分子配向の動的評価	76
4.4.1	実験方法	76
4.4.2	結果と考察	76
4.5	真空中での熱処理による超薄膜分子の昇華	87
4.5.1	実験方法	87
4.5.2	結果と考察	87
4.6	蒸着膜構造の膜厚依存性	92
4.6.1	実験方法	92
4.6.2	結果と考察	92
4.7	結論	97
	参考文献	98
第 5 章	全反射 X 線蛍光・回折同時測定による銅フタロシアニン超薄膜の分子吸着量と構造評価	99
5.1	緒言	100
5.2	試料	101
5.3	蒸着膜分子の構造・配向評価	106
5.3.1	実験方法	106
5.3.2	結果と考察	106
5.4	蒸着過程に於ける分子吸着量、分子配向の評価	114
5.4.1	実験方法	114
5.4.2	結果と考察	114
5.5	結論	122
	参考文献	123

第 6 章	X 線反射率測定に於ける銅フタロシアニン超薄膜の構造評価と導電率との相関	125
6.1	緒言	126
6.2	AFM によるモルフォロジー観測	127
6.2.1	実験方法	127
6.2.2	結果と考察	127
6.3	CuPc 蒸着膜の X 線反射率測定	130
6.3.1	実験方法	130
6.3.2	結果と考察	130
6.4	導電性評価	137
6.4.1	実験方法	137
6.4.2	結果と考察	137
6.5	結論	145
	参考文献	146
第 7 章	総括	147
Appendix	全反射 X 線光電子分光法による超薄膜の物性評価	151
A.1	緒言	152
A.2	全反射 X 線励起光電子分光法の原理	153
A.2.1	光電子分光法の原理	153
A.2.2	斜入射光電子分光法	153
A.3	装置の構成	157
A.4	CuPc/Si 膜の XPS 測定	159
A.4.1	実験方法	159
A.4.2	結果と考察	159
A.5	(Mo/B ₄ C) ₃₀ /Si 積層膜の XPS 測定	165
A.5.1	実験方法	165
A.5.2	結果と考察	165
A.6	結論	171
	参考文献	172
	公表論文リスト	173
	口頭発表論文リスト	176
	謝辞	179

1.1 研究の背景

1.1.1 有機超薄膜エレクトロニクスの基礎概念

近年の飛躍的なエレクトロニクスの進展は、コンピューターを初めとし、身のまわりの様々な電化製品に変革をもたらしている。このような技術の進展は、デバイスの高密度集積化の歴史として捉えることができる。その主役を成してきた材料はシリコンに代表される無機材料である。しかしながら、さらなるデバイスの高密度集積化に対しては、その技術的限界や量子化現象に基づく理論的限界が多く研究者によって指摘されている。

そこで、このような現状を打破する試みとして提案されてきたのが有機分子を用いた"分子電子素子" (molecular electronic devices) の概念であり¹⁾、究極のデバイスとして多くの研究者から注目されている^{2,3)}。その基本的な考え方は、個々の素子にユニークな特性を有する有機分子を用いて、分子レベルから積木細工のようにデバイスを構築する事にある。即ち、個々の分子の特性を利用して機能が発現するように配列制御させたものを、新たなデバイスとして用いようとするものである。これに類似した手法として、無機半導体の分野に於いて、超格子構造に於ける量子サイズ効果 (quantum size effect) に起因する電子準位を利用した新しいデバイスへの展開が試みられている。

ところで、有機分子はその構造の対称性が無機結晶に比べると低く、それを反映した電氣的性質や光学的性質の異方性が現れやすくなる。このことは少数の分子集合体、究極的には分子一個に機能を持たせ、これを集積化しようとする場合には非常に有利となる。しかし、現段階に於いて単分子素子の実現は技術的に難しく、その途上にある分子集合体を利用することが、現実的な有機分子の機能発現の手段である。そのための最も有効な手法として"有機超薄膜作製技術"があり、有機分子のもつ個性を生かした薄膜の機能をエレクトロニクスとして具現化する対象として、"有機超薄膜エレクトロニクス" (organic ultrathin-film electronics) という分野がある。

有機超薄膜エレクトロニクスに於ける超薄膜作製技術に対する要求は目的によって異なるが、最も重要な項目として以下の点が挙げられる。

- (1) 分子を配列・配向制御して秩序構造を有する超薄膜を形成すること。即ち、分子を最も機能性が発現されるように並べる"配向制御技術"の開発が必要である。
- (2) ナノメートルオーダーの超薄膜であるため、高純度で均質な薄膜形成が必要である。
- (3) 2種類以上の分子を複合的に用いることにより、お互いの分子の機能をより高く発現できる可能性がある。そのため、膜の厚さ方向、面内方向に人工的微細構造が形成可能な技術が必要である。

現在、このような膜を作製する手法として、分子線エピタキシー (molecular beam epitaxy; MBE) や Langmuir-Blodgett 法 (LB 法) 等の技術が急速に進歩し、機能性超薄膜創製への期待が高まっている。本研究の最終目的も、このような技術を用い、革新的な光・電子機能を有する超薄膜材料を作製する基礎技術の確立にある。

1.1.2 有機超薄膜評価法の現状

超薄膜化技術の発展に伴い、それを支える超薄膜内部及び界面での構造・物性測定技術の開発も強く望まれてきた。高感度の測定法が必要とされる超薄膜材料の評価は、その試料体積の微少さのために一般的な手法では困難であり、そのため特異な技術を用いた新規評価装置の開発が進められてきた。これまでに考案され、実際に広く用いられている薄膜の構造評価法は実に70種類以上もある。これらの手法は有機薄膜の構造評価にも用いられており、主にX線回折 (X-ray diffraction; XRD) 法、フーリエ変換赤外分光 (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) 法⁴⁻⁶⁾、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscopy; TEM)^{7,8)} を用いて研究が進められてきた。さらに、最近注目されている走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy; STM)⁹⁻¹⁴⁾ および原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy; AFM)¹⁵⁾ は有機超薄膜表面の直接観察が可能であり、本研究分野に於いても多くの期待が寄せられている。

ところで、電子線はX線に比べ原子に対する散乱断面積が大きく、それを利用した測定はかなり高感度な評価法となる。近年のMBE法による薄膜形成過程に於ける構造評価に対し、反射高エネルギー電子線回折 (reflection high energy electron diffraction; RHEED) 法を用い、薄膜の形成機構の解明に大きな成果を挙げ、その手法は一部の有機

超薄膜材料に対しても適用可能である¹⁶⁻²¹⁾。しかしながら、電子線は物質との相互作用が非常に強いため、動力学的考察が必要であり、理論的取り扱いの困難さ、さらに試料に対する損傷が大きな問題となってくる。特に有機分子は、無機結晶に比べ分子間相互作用が弱く、分解し易いため、全ての有機材料に対してRHEED法は適用できない。さらに、この手法は測定時に超高真空が必要なこと、電磁場との相互作用があることのため、測定環境にかなりの制約が加わる。このため、例えば化学的気相成長法 (chemical vapor deposition; CVD) による薄膜成長過程や、水面展開膜 (L膜) の分子凝集過程の動的な構造評価法には利用できない。従って、有機超薄膜の評価に対しては、これらの欠点が少ないX線を用いた手法の開発が望まれてきた。

1.1.3 X線の全反射現象を利用した分析法

X線は電子線等に比べ有機物に対するダメージが少なく、非破壊における有機材料の構造・物性評価に関しては、X線を用いた分析法は最も適した手法である。しかしながら、通常のX線分析法を用いて、有機超薄膜の測定をした場合、試料からの信号 (signal) よりも基板からの雑音 (noise) が強くなり、得られるプロファイルから必要なデータを取り出すのが非常に困難である。本研究では、その改善策として、X線の全反射現象を利用してS/N比の向上を図っている。X線を用いる評価法としてX線回折法 (XRD)、蛍光X線分析法 (x-ray fluorescence; XRF)、X線光電子分光法 (x-ray photoelectron spectroscopy; XPS)、広域X線吸収微細構造分析法 (extended x-ray absorption fine structure; EXAFS) 等の方法があるが、何れの手法もX線の全反射現象を適用させることにより、基板からの雑音が低減され、相対的に試料からの強い信号を得ることに成功している。

X線の全反射現象が最も早くに利用されたのは蛍光X線分析の分野であり、1971年に米田、堀内らにより全反射条件下での超微量の分析が可能であると報告している²²⁾。その後、シリコンウェハー上の表面不純物を直接分析する試みが、谷口²³⁾、Eichinger²⁴⁾らにより報告され、ウェハーの品質検査に有用であることが判明した。その結果、相次いで市販の全反射蛍光分析 (total-reflection x-ray fluorescence; TXRF) 装置が発表され、ウェハーメーカー及びデバイスメーカーに広く利用されている。また近年、X線の入射角を変えながら蛍光X線強度を測定する斜入射X線蛍光分析 (glancing incidence x-ray fluorescence; GIXRF) 法が、Beckerらにより初めて試みられ²⁵⁾、薄膜を構成する元素の深さ方向分布の分析も可能になった。その手法を利用し、有機超薄膜の分野でも、Mnステアリン酸の単分子LB膜のMnイオンの位置を評価するのに利用されている²⁶⁾。

また、X線電子分光の分野では、1972年にHenkeが最初に"全反射X線電子分光 (TXRPS) 法"の提案をし²⁷⁾、その後、Metha及びFadleyらがAuとSiの表面化学分析を行っている^{28,29)}。また、河合らは放射光を用いた全反射X線光電子分光法により、固体中からの非弾性散乱によるバックグラウンドの減少に成功し³⁰⁾、さらにChester、Jachらは斜入射X線光電子分光 (grazing incidence x-ray photoelectron spectroscopy; GIXPS) 法を確立し、GaAsウェハーの化学状態の深さ方向の分析を報告した³¹⁻³³⁾。

全反射X線蛍光分析や電子分光法よりやや遅れて、1972年にMarra及びEisenbergerらがX線回折の分野に於いて最初に全反射現象を利用し、GaAs-Al界面及びGe表面の不整合の評価を行った³⁴⁾。その後、これに類した手法は有機超薄膜の分野に広く適用されてきた。例えば、Als-Nielsenらによる気相液相界面での脂質単分子膜およびL膜の研究に始まり³⁵⁻³⁷⁾、DuttaらによるLB膜の面内凝集構造の研究³⁸⁾、Tidswellらによる高分子単分子膜の研究³⁹⁾、Samantらによる金属単結晶表面への自己配列単分子膜の研究が挙げられる⁴⁰⁾。これらは全てウェットプロセスによる有機超薄膜に関して行われた研究である。本研究に於いても、全反射X線回折装置 (total reflection x-ray diffraction; TXRD) を新規に開発し、ドライプロセスである真空蒸着膜の結晶構造・分子配向評価に対して、その威力を発揮してきた。⁴¹⁻⁴³⁾

最後に、X線の全反射現象そのものを評価するX線反射率測定 (grazing incidence x-ray reflectivity; GIXR) については、古くは1954年、Parrattによりその基礎的な理論は確立されており、この測定法により薄膜試料の密度や膜厚が評価できることが分かっていた⁴⁴⁾。そして、近年、界面の粗さ (roughness) も加えて、精度良い測定が可能である事が判明し、X線反射率測定は再び脚光を浴び始めている。最近では、半導体材料、磁性材料、超伝導材料等の、材料中のミクロな構造がマクロな材料物性に大きく影響する機能性材料に対して、X線反射率法を用いた微細構造の評価が盛んに行われ始めている^{45,46)}。一方、有機膜の分野でも、平滑かつ結晶性の高い蒸着膜の作製を目指し、X線回折法と組み合わせ、界面粗さの評価をX線反射率法で行っている。また、Als-Nielsenらは水面上に展開した単分子膜に対して、X線回折とともにX線反射率測定を行い、密度、膜厚の評価に成功している³⁵⁻³⁷⁾。

Table.1-1に上記の評価法の特徴をまとめるが、これから分かるように全反射条件下のX線によって励起及び散乱される光子、電子の信号を観測・分析することにより、超薄膜の分子配向、結晶構造、化学状態、膜厚及び密度等の薄膜構造に関する情報を得ることが出来る。本研究では、より簡便に超薄膜の構造及び物性の測定を行うために、薄膜から発するこれらの信号 (X線、電子) のエネルギー分析を行う"全反射X線分光法"を開発し、有機超薄膜材料の評価に適用している。本手法の詳細な説明は第3章で述べる。

分析法	得られる情報
全反射X線蛍光分析 (TXRF)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 超高感度微量組成分析 (10^8 atoms/cm²) ○ 励起X線の入射角走査により元素の深さ方向の分析が可能
全反射X線光電子分光 (TXRPS)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 組成 ○ 化学状態 ○ 励起X線の入射角走査により元素及び化学状態の深さ方向の分析が可能
全反射X線回折法 (TXRD)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 微量分析 ○ 結晶構造 ○ 分子配向 (エピタキシャル成長の評価) ○ 深さ方向の分析可能
X線反射率法 (GIXR)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 密度 ○ 膜厚 ○ 界面の粗さ ○ 積層膜については各々の層の情報を知ることが可能

Table.1-1 X線の全反射現象を利用した分析法の種類と特徴

1.2 本研究の目的

既に説明したように、今日、超薄膜材料は極めて重要な位置を占めている電子材料であり、さらに高度な機能、より優れた性能を求める新材料の研究開発が活発化している。その基盤技術として注目されているのがナノメートルスケールで制御された超薄膜作製であり、その実現には超薄膜の結晶構造、界面状態、光・電子物性、化学状態等を評価する手法が強く望まれている。特に有機超薄膜の分野では、エレクトロニクスの究極の目標といえる分子電子素子開発のために、分子レベルでの配列制御法の開発が、緊急の研究課題となっている。さらに多様な材料に対する有効な配向制御法を確立するには、様々な実験条件下での超薄膜の結晶構造及び配向の動的な構造評価によるメカニズムの解明は必要不可欠であり、高度な超薄膜構造の評価装置の開発が望まれている。

本研究の第1の目的は、従来観測が困難とされてきた薄膜面内構造 (結晶構造、分子配向) の動的測定が可能な "エネルギー分散型全反射面内X線回折装置" (energy dispersive total reflection in-plane x-ray diffractometer; EDTIXRD)、及び薄膜の層構造 (膜厚、密度、界面状態) を評価するための "エネルギー分散型X線反射率測定装置" (energy dispersive grazing incidence x-ray reflectivity; EDGIXR) を試作し、有機超薄膜材料を用いた確認実験からその有用性を検証することである。

本研究の第2の目的は、具体的な機能性材料の開発に対する指針を得るため、有機半導体である銅フタロシアニン (copper phthalocyanine; CuPc) 蒸着膜に対し、EDTIXRDを使用した分子配向挙動・分子吸着量の動的観測、EDGIXRによる正確な膜厚・密度・界面のラフネスの測定、さらに面内電流測定による導電率評価を行い、薄膜分子の配列機構、構造-物性相関性に関する有用な情報を得ることである。

1.3 本論文の構成

本論文は次の7章及びAppendixにより構成される。

第1章では序論として、本研究を始めるにあたっての研究背景として、有機超薄膜研究の意義とその構造評価法の現状について述べ、本研究の目的及び本論文の構成について記述した。

第2章では、試料として用いた薄膜の作製法、特に有機超薄膜作製に用いる真空蒸着法の特徴及び装置構成について述べる。また、蒸着膜の電子物性を評価するための導電率評価装置、純度の高い蒸着試料を得るための昇華精製装置の原理及び構成についても説明を加えた。

第3章では、超薄膜評価法として威力を発揮する全反射X線分光法に関する基本原理と、本研究で利用した全反射面内X線回折装置、X線反射率測定装置の構成について述べた。

第4章では、直鎖状有機分子トリトリアコンタン ($n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$) を蒸着試料として用い、蒸着時における薄膜面内構造の"その場"観測、及び蒸着直後膜に対しアニーリング時の動的観測を行い、有機蒸着膜の薄膜成長機構、分子配向挙動を初めて評価した。また大気圧下の熱処理効果により、再配向過程時の分子挙動の考察を行った。

第5章では、有機半導体であるフタロシアニン (CuPc) を用い、蒸着時における"その場"蛍光・回折X線観測により、薄膜形成過程に於ける分子配向、吸着量の変化を評価した。

第6章では、CuPc超薄膜の分子配向の膜厚依存性との関連性を検討するため、X線反射率の測定をCuPc蒸着膜に対して行い、膜厚、密度、界面のラフネスの評価を行った。特に、表面のラフネスに関しては、AFMによる観測を行い、X線反射率測定との感度の比較を行った。さらに、蒸着時に於いて面内導電率を測定し、薄膜形成過程における層構造の変化と電子物性との相関性もについて考察した。

第7章では、各章ごとに得られた結論をまとめて総括とし、将来の展望を述べた。

Appendixでは、全反射X線光電子分光法の原理及び装置に関する説明を行い、CuPc超薄膜の電子状態・化学組成の深さ方向の変化を評価し、有機超薄膜に対するこの手法の有用性を検討した。さらに無機多層膜に対してもこの手法を適用し、試料表面の酸化状態の分析、超格子構造に起因する光電子強度の変化に対する考察を行った。

参考文献

- 1) F. L. Carter : "Molecular Electronics Devices II" (1987) .
- 2) 雀部博之 : 機能材料、2 (1990) 12.
- 3) 工藤一浩、森泉豊栄 : 電子情報通信学会、75 (1992) 1058.
- 4) J. F. Rabolt, F. C. Burns, N. E. Schlotter and J. D. Swalen : J. Chem. Phys, 78 (1983) 946.
- 5) T. Kamata, J. Umenura, T. Tanaka, K. Takehara, K. Isomura and H. Taniguchi : Thin Solid Films, 178 (1989) 427.
- 6) M. K. Debe : J. Appl. Phys., 55 (1984) 3354.
- 7) F. Matsuzaki, K. Inaoka, M. Okada and K. Sato : J. Cryst. Growth, 69 (1984) 231.
- 8) K. Yase, T. Inoue, K. Inaoka and M. Okada : J. Electron Microsc., 38 (1989) 132.
- 9) D. P. E. Smith, H. Horber, C. Gerber and G. Binning : Science, 254 (1989) 43.
- 10) J. K. Spong, H. A. Mizes, L. J. LaComb Jr, M. M. Devek, J. E. Frommer and J. S. Foster : Nature, 338 (1989) 137.
- 11) W. Mizutani, M. Shigeno, M. Ono and K. Kajimira : Appl. Phys. Lett., 56 (1990) 1074.
- 12) G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt and D. J. Thomson : Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 28.
- 13) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. F. Garito, H. Sasabe and A. Yamada : Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L2243.
- 14) A. Manivannan, L. A. Nagahara, H. Yanagi, T. Kouzaki, M. Ashida, Y. Maruyama, K. Hashimoto and A. Fujisawa : Thin Solid Films, 226 (1993) 6.
- 15) R. M. Overney, L. Howald, J. Frommer, E. Meyer and H. -J. Guntherodt : J. Chem. Phys., 94 (1991) 8441.
- 16) V. Vogel and C. wöll : J. Chem. Phys., 84 (1986) 5200.
- 17) N. R. Armstrong, K. W. Nebesny, G. E. Collins, L. K. Chau, P. A. Lee, C. England, D. Diehl, M. Douskey and B. A. Parkinson : Thin Solid Films, 216 (1992) 90.
- 18) G. E. Collins, K. W. Nebesny, C. England, L. K. Chau, P. A. Lee, B. A. Parkinson and N. R. Armstrong : J. Vac. Sci. Technol. A, 10 (1992) 2902.
- 19) A. Koma : Thin Solid Films, 216 (1992) 72.
- 20) E. I. Haskal, F. F. So, P. E. Burrows and S. R. Forrest : Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3223.
- 21) M. Hara, H. Sasabe, A. Yamada and A. F. Garito : Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28 (1989) L306.
- 22) Y. Yoneda and T. Horiuchi : Rev. Sci. Instr. 42 (1971) 1069.
- 23) 谷口一雄、野村恵章 : 第22回応用スペクトロメトリー東京討論会 (1987) 93.

- 24) P. Eichinger, H. J. Rath, H. Schwenke : "Semiconductor Fabrication : Technology and Metrogy, ASTM STP 990, ed. by D. C. Gupta" (American Society for Testing and Materials, 1988) 305.
- 25) R. S. Becker, J. A. Golovchenko and J. R. Patel : Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 153.
- 26) S. I. Zheludeva, M. V. Kovalchik, N. N. Novikova, A. N. Sosphenov and N. E. Malysheva : Thin Solid Films, **232** (1993) 252.
- 27) B. L. Henke, : Phys. Rev., **A6** (1972) 94.
- 28) M. Metha and C. S. Fadley : Phys. Lett., **A55** (1975) 59.
- 29) M. Metha and C. S. Fadley : Phys. Lett., **46** (1977) 225.
- 30) J. Kawai, M. Takami, M. Fujinami, Y. Hashiguchi, S. Hayakawa, and Y. Gohshi : Spectrochim. Acta., **47** (1992) 983.
- 31) M. J. Chester and T. Jach : Phys. Rev., **B48** (1993) 17262.
- 32) M. J. Chester, T. Jach and S. M. Thurgate : J. Vac. Sci., Technol. **B11** (1993) 1969.
- 33) T. Jach, M. J. Chester and S. M. Thurgate : Rev. Sci. Instrum., **65** (1994) 339.
- 34) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho : J. Appl. Phys. **50** (1979) 6927.
- 35) K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, P. Tippman and H. Mohwald : J. Phys. Chem., **93** (1989) 3200.
- 36) S. G. Wolf, E. M. Landau, M. Lahav, L. Leiserowitz, M. Deutsch, K. Kjaer and J. Als-Nielsen : Thin Solid Films, **159** (1988) 29.
- 37) K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, P. Tippman-Krayer and H. Mohwald : J. Phys. Chem., **93** (1989) 3200.
- 38) P. Dutta, J. B. Peng, B. Lin, J. B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulo and S. Ehrlich, Phys. Rev. Lett., **58** (1987) 2257.
- 39) I. M. Tidswell, T. A. Rabedeau, P. S. Pershan, S. D. Kosowky, J. P. Folkers and G. M. Whitesides, J. Chem. Phys., **95** (1991) 2854.
- 40) M. G. Samant, C. A. Brown and J. G. Gordon II : Langmuir, **7** (1991) 437.
- 41) T. Horiuchi, K. Fukao and K. Matsushige : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L1839.
- 42) K. Fukao, T. Horiuchi and K. Matsushige : Thin Solid Films, **171** (1989) 359.
- 43) K. Fukao, T. Horiuchi and K. Matsushige : Thin Solid Films, **197** (1991) 157.
- 44) L. G. Parratt : Phys. Rev. **95** (1954) 359.
- 45) T. C. Hung and W. Parrish : Adv. X-Ray Anal., **35** (1992) 137.
- 46) K. Usami, N. Kobayashi and A. Miyauchi : J. Appl. Phys., **69** (1991) 1631.

第 2 章

薄膜試料作製及び電気物性評価法

2.1 緒言

有機分子の配列制御を目指した超薄膜作製技術は、今日までに様々な手法が確立されている。それらの技術は液相から成膜するウェットプロセスによるものと、気相から成膜するドライプロセスによるものとに大別され、さらに物理的成膜法と化学的成膜法に分けることができる。例えばウェットプロセスに於ける代表的な手法としてラングミュア・プロジェクト法では、水面上に展開した膜を累積させる技術であり、分子レベルでの膜の配列制御が最も行い易い。しかしながら、製膜過程に於いて、水分の混入は避けられず、デバイス化に向けての大量生産上でのデメリットが考えられる。

このような点を踏まえ、本研究では薄膜作製法としてドライプロセスの代表的な物理的気相成長法 (physical vapor deposition method; PVD) である真空蒸着法を採用した。薄膜作製法として真空蒸着法を用いる最大の利点は、真空中の非常に清浄な環境で薄膜作製を行うため、不純物の無い高品質な薄膜が得られる事にある。また、装置が比較的簡便な上に、製膜できる試料の適用範囲が広い。工業的にはマスプロ化も可能であることから、各方面で利用されている。特に、真空蒸着法による単分子膜作製の可能性が指摘されて以来、有機超薄膜作製への適用が期待されている¹⁾。

本研究では、一般的な目的で使用する"汎用蒸着装置"と、X線回折装置に組み込んだ"X線測定用真空蒸着装置"の2タイプの装置を用いた。前者は薄膜の電子物性を評価するための導電率測定回路を組み込んでいる。一方、後者は構造評価と製膜を同時に行えるという利点を持つ。また、本章では、真空蒸着法による製膜の原理、作製法及び導電率測定回路を含めた装置構成について、その詳細を述べる。さらに、その電子物性測定に関しては蒸着試料の純度が問題になるため、"昇華精製装置"を作製し、蒸着原料の精製を行った。その原理及び装置構成も併せて説明した。

2.2 真空蒸着法

2.2.1 真空蒸着法の原理

真空蒸着法は高真空下で固体物質を融点以上の温度まで加熱し、熱運動により飛び出した分子を基板に付着させて成膜する方法である。その素過程として蒸発過程、飛来過程、吸着過程、薄膜成長過程があり、それぞれの過程に影響をおよぼす因子として蒸着源温度、真空度、基板温度等がある。またこれら諸条件を調節することにより、薄膜構造の制御が可能である。以下、それぞれの過程における蒸着分子の挙動を理論的に記す。

(蒸発過程)

物質の蒸発について考えてみる。固体または液体と熱平衡状態にある蒸気の圧力 (平衡蒸気圧) P_v は、熱力学における Clapayron-Clausius の式

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_g - V_l)} \quad (2-1)$$

から計算される。ここで、 T は絶対温度、 ΔH_v は蒸発熱、 V_g 、 V_l は気相および液相の1モル当たりの体積であり、一般に $V_g \gg V_l$ であり、 ΔH_v は温度によらない。表面からの蒸発分子数 J (個/cm²・s) は P_v に比例するので、(2-1) 式から近似的に以下の関係を導くことが出来る²⁾。

$$J = 3.52 \times 10^{22} \frac{\alpha P_v}{\sqrt{mT}} \quad (2-2)$$

m は分子量、 α は凝集係数と呼ばれる物理量である。この式より、蒸発速度を決定するパラメーターが、蒸着源の温度 T 、凝集係数 α 、分子量 m 、平衡蒸気圧 P_v であることが分かる。特にこれらの物理量の中で、 α 、 m は蒸着分子自身に依存するパラメーターであり、その分子の構造、凝集エネルギー等が大きく反映している。

(飛来過程)

蒸着を行う際、蒸着源から飛び出した有機分子が残留分子と衝突するため、真空度が重要な問題となってくる。必要な真空度に対する一つの目安として平均自由行程 (mean free path; MFP) がある。これは真空中で蒸着分子が、他の粒子 (原子・分子) に1度も衝突することなしに自由に飛べる距離の平均値を示している。残留ガスの分子密度 n 、蒸着分子及び残留ガス分子の半径をそれぞれ r 、 r' とすると、平均自由行程 λ は次式で与えられる³⁾。

$$\lambda = \frac{1}{n\pi(r+r')^2} \quad (2-3)$$

この式を、 n の代わりにガス圧 P を用いて書き直すと、常温での平均自由行程は、

$$\lambda \approx \frac{1}{P \cdot r^2} \times 10^{-2} \quad (\lambda : \text{cm}, P : \text{Pa}, r : \text{nm}) \quad (2-4)$$

となる。ここで、 r は r' に比べ1~2桁以上大きいので、 $r \approx r+r'$ の近似を用いている。この式から、有機分子の大きさを $r=1\text{nm}$ とした場合、 λ が100cmになるためには 10^{-4}Pa 程度の真空度が必要であることが分かる。

真空度を上げるもう1つの理由に残留分子の基板への吸着がある。これは製膜時、不純物の混入を防ぐための重要な要因となる。気相から基板に衝突する分子の数 L は次式で表される³⁾。

$$L = \frac{n \cdot v}{4} \quad (2-5)$$

ここで n は分子密度、 v は分子の平均速度である。 10^{-5}Pa の高真空でも基板に衝突した分子が全て吸着されたと仮定するなら、この式はわずか数10秒で表面が完全に被覆されることを意味する。平均自由行程だけを考え薄膜を作製するなら $10^{-3} \sim 10^{-5}\text{Pa}$ 程度でよいが、残留ガスの混入しない良質の薄膜を得ようとするならさらに高い真空度が必要である。

(吸着過程)

固体表面への吸着には主に物理吸着 (physisorption) と化学吸着 (chemisorption) の2つの種類がある。本研究におけるトリトリアコンタンと銅フタロシアニンの蒸着に関しては、物理吸着によるものである。物理吸着は固体表面へ吸着した分子が、ファン・デル・ワールス力等による弱い結合力で表面に束縛される現象である。これを支配するパラメーターは、付着速度、蒸着分子の表面上における滞在時間である。基板との相互作用により決定されるのは滞在時間 τ であり、表面原子がポテンシャルの深さ E_a の中で振動する周期を τ_0 とすれば、フランクелによって導かれた次式によって与えられる⁴⁾。

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2-6)$$

さらに分子の付着速度に関しては、基板に飛来する分子の速度 (量) により決定づけられ、分子の吸着係数は、蒸着速度、基板温度、そして基板表面の性質を反映したポテンシャルエネルギーによって支配される。また、これらの因子は薄膜の分子配列を決定する重要な要素でもある。

(薄膜成長過程)

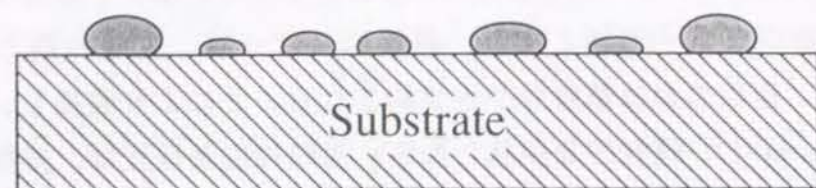
吸着した分子は基板表面上を運動 (surface migration) しているが、近接する分子との相互作用により、安定な原子集団となり、最終的には分解・脱離の起こりにくい島 (island) を形成する。複数の島は蒸着分子が供給されることにより成長し、隣の島と接触、合体 (coalescence) し、連続的な膜状となる。薄膜の成長様式は、基板温度、蒸着分子、基板表面状態の影響を受けるが、Fig.2-1に示すように形態学的に次の3種類に分類されている⁴⁾。

- (a) 三次元核生成型 (Volmer-Weber Type) : 基板上に原子が凝集して核ができ、蒸発源から飛来してきた原子はそこに集まり、核が三次元的に成長する型。
- (b) 単層成長型 (Frank-van der Merwe Type) : 二次元の層が一層ずつ重なって薄膜が形成される型。
- (c) 単層上核成長型 (Stranski-Krastanov Type) : 最初に単層膜が形成され、その上に三次元核が生成する型。

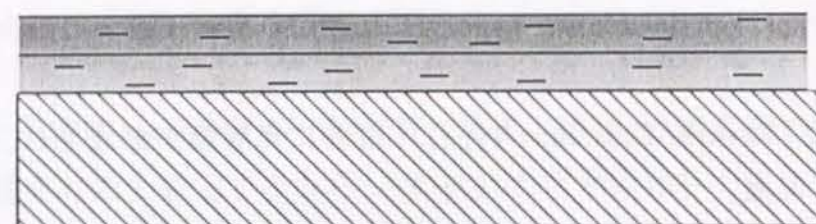
また薄膜成長時には、蒸着時の条件によって分子配向挙動が生じる。この挙動を決定するパラメーターとして、基板温度および蒸着速度があるが、それぞれ過冷却度 $\Delta T = T_m - T_s$ 、過飽和度 $\Delta P = P - P_0$ を用いて説明され、配向制御が可能であることが指摘されている^{5,6)}。ここで、 T_s は基板温度、 T_m は融点、 P は真空系内の分子の蒸気圧、 P_0 は基板温度での分子の平衡蒸気圧である。分子配向のタイプは、蒸着分子、基板の種類によって様々であるが、本研究で用いた直鎖状分子 (アルカン)⁷⁻¹⁰⁾ および平面状分子 (銅フタロシアニン)¹¹⁻¹⁸⁾ を例に用いて説明すると、Fig.2-2に示すような次の配向状態が存在する。

- (A) 無配向状態 (random orientation) : 分子が無秩序に配列した状態。非晶質性薄膜である場合と、基板との相互作用が極めて弱い微結晶性薄膜である場合がある。
- (B) 平行配向状態 (lateral orientation) : 直鎖状分子の分子軸又は平面状分子の分子面が、基板に対して平行な状態。比較的、分子-基板間相互作用の強い時に生ずる。
- (C) 垂直配向状態 (normal orientation) : 直鎖状分子の分子軸が、平面状分子の分子面が、基板に対して垂直な状態。分子自身の凝集力が基板との相互作用より強い時に生ずる。

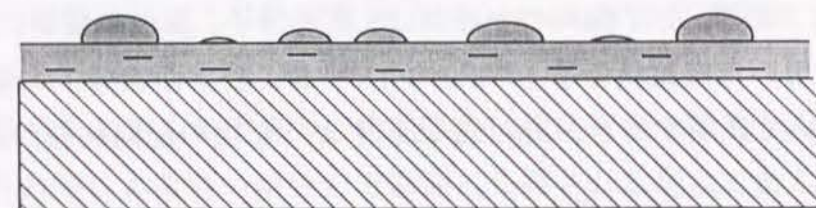
一般的に、これらの配向状態は単一的に膜中に存在せず、混在している場合が多い。このため、高配向性の有機超薄膜を作製するためには、これまで述べてきたように、蒸



Volmer-Weber Type



Frank-van der Merwe Type

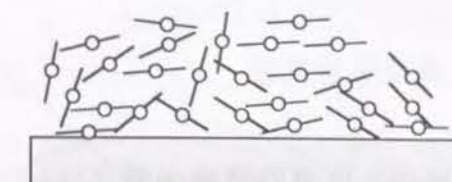
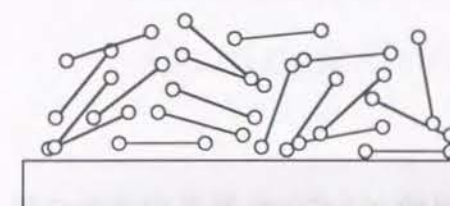


Stranski-Krastranov Type

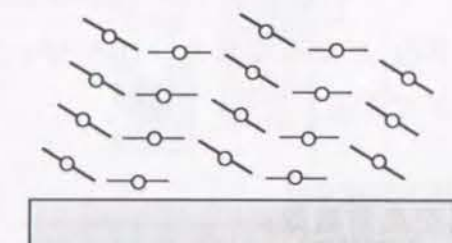
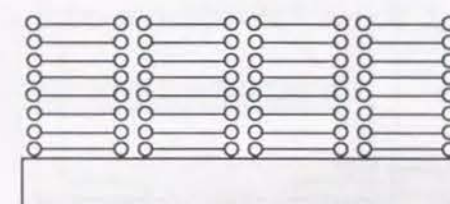
Fig.2-1 3種類の薄膜成長形態

直鎖型分子

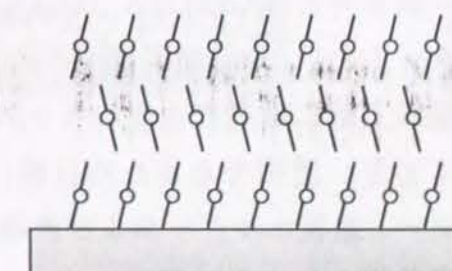
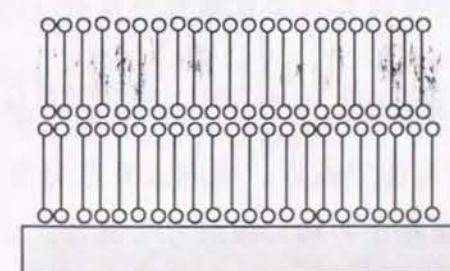
平面型分子



無配向(random orientation)



平行配向(lateral orientation)



垂直配向(normal orientation)

Fig.2-2 薄膜に於ける異なる分子配向状態

発源温度、蒸着速度、真空度、基板温度等のパラメータを積極的に制御する必要がある。また、具体的な蒸着条件を導くためには、超薄膜分子の結晶構造、分子配向の評価は必要不可欠である。特に、蒸着過程における“その場”構造・配向観測から、薄膜形成過程における分子配向メカニズムに関する重要な情報を得られる可能性がある。本研究ではこれらの点に主眼を置き、蒸着時のX線観測が可能な“全反射X線回折装置”を開発し、分子配向の膜厚変化を評価した。詳しくは第4、5章で述べている。

2.2.2 真空蒸着装置

今回使用した真空蒸着装置には、膜作製のみを目的とした“汎用真空蒸着装置”と、面内X線回折計に組み込まれ蒸着とX線測定を同時に行うことを目的とした“X線測定用真空蒸着装置”がある。AFM観測および導電率測定は、主に汎用真空蒸着装置を用い、“その場”X線測定はX線測定用真空蒸着装置を用いている。両者とも、その構成は真空蒸着槽、ターボ分子ポンプ (turbo-molecular pump; TMP)、ロータリーポンプ (rotary pump; RP) となっており、 10^{-4} ~ 10^{-6} Pa のオーダーまでガス圧を短時間 (20~30分) で下げることができる。

(汎用真空蒸着装置)

様々な用途での蒸着を目的とした装置であるため、特徴として蒸着槽に複数のポートを設けて多機能化できるようになっている。Fig.2-3にその構成を示すが、TMPに大排気量のRTP-300 (理学電機) を用い、ロータリーポンプにRT-200 (ULVAC) を用いた。蒸着槽とTMPの間のパスは、系のコンダクタンスを大きくするために大口径 (135 mm) のものを採用した結果、効率よく真空に引く事ができる。真空度は低真空 (10 Pa) 時にはピラニ真空時計 (ANELVA, TG-550) で、高真空時はB-A型電離真空度計 (ULVAC) でモニターした。

蒸着槽は上部に耐高真空性のガラス製ベルジャーを用いる事により、着脱可能な構造になっており、透明であるため目視による観察が可能である。底部より蒸発源、開閉シャッター、基板ホルダーおよび膜厚測定用水晶振動子の順に設置してある。また、別に金属蒸着用として交流電極 (130V, 60A) が2組設置されている。

蒸発源はクォーツ・セル (SiO_2) にセラミックヒーターをアルミ箔でまき、さらに薄いNi фольで巻いたものに熱電対を取り付けた簡単な構造であるが、熱容量が小さいため、ヒーターにかかる電圧に対しレスポンスが大変よい。また、反応性の低い SiO_2 セルを用いていることから、有機物の熱化学変化も防げる。基板ホルダーは基板温度の精

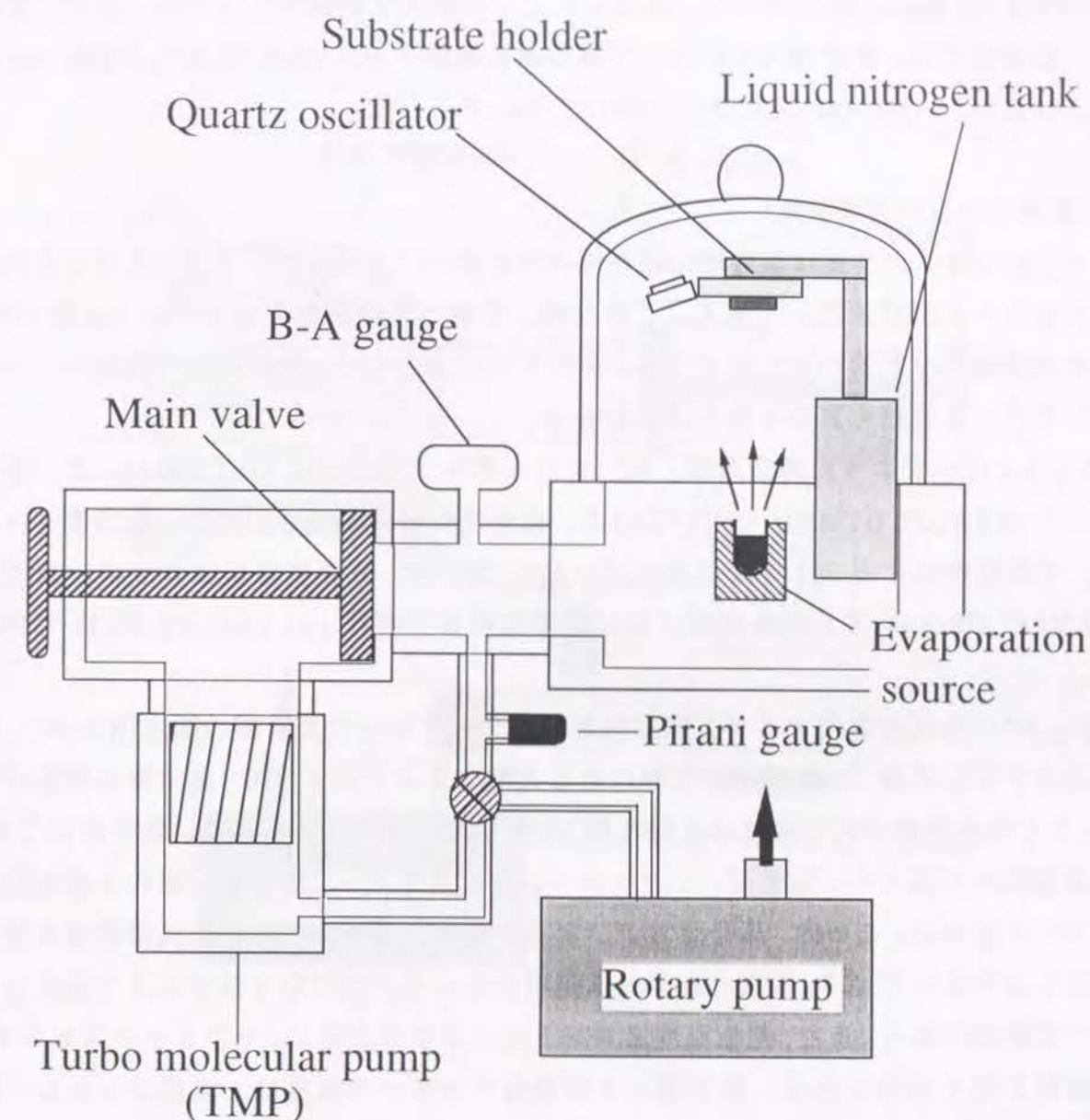


Fig.2-3 汎用蒸着装置の構成図

密制御を行う必要があるために、銅製のホルダーにセラミックヒーターおよび冷却槽を取り付け、任意の基板温度に制御する事が可能である。また、冷媒として液体窒素を用いる事により、低温では-100度からの温度制御も可能である。蒸発源および基板ホルダーに取り付けられた熱電対によって温度がモニターされ、温度コントローラー(CHINO, KP-Series or シマデン, SR25)によって温度が制御されている。また、膜厚および蒸着速度は、蒸着槽内に設置してある水晶振動子(ULVAC, PKG-5, 5MHz-Au-type)および膜厚計(ULVAC, CRTM)を用いてモニターした。

(X線測定用真空蒸着装置)

本装置の最大の特徴は蒸着槽に取り付けてあるベリリウム窓によってX線を槽内に入射することが出来ることである。このため、蒸着とX線測定を別々に行う必要がなく、蒸着中の動的な薄膜の測定ができる。またその応用として、電界印加や基板アニーリング時のその場観察も真空を破らずに行える。

Fig.2-4に示すように真空系は、ロータリーポンプ(Hitachi, GVD200A)、ターボ分子ポンプ(ULVAC, UTM50)を用いている。蒸着槽の容積が小さいため、短時間(15分程度)で高真空にすることができる。ガス圧の測定は、低真空時にはピラニー真空度計(ULVAC, GP-2A)で、高真空時にはB-A型電離真空度計(ULVAC, G1-TL3)で測定する。

Fig.2-5に全反射面内タイプX線回折装置と一体となった蒸着槽の構成図を示す。槽全体はステンレス製で、蒸着槽の前部にある大型フランジによって、蒸着槽の開閉が行える。又この蒸着槽の前背面には入射X線、回折X線用のベリリウム窓が取り付けられている。蒸着槽内は下部から、蒸発源、シャッター、基板ホルダー、膜厚測定用の水晶振動子が取り付けられている。この内、蒸発源および水晶振動子膜厚モニター計は汎用蒸着装置と同様のものを用いている。基板ホルダーは磁石によって上部に取り付けるよう設計してあるため鉄製である。また、基板温度をコントロールするために、セラミックスヒーター、熱電対が取り付けられている。蒸発源および基板ホルダーの温度は、温度コントローラー(CHINO, KP-Series / シマデン, SR25)によって制御されている。

2.2.3 蒸着法の実際

(基板の蒸着前処理)

第3章で説明する全反射X線回折装置を用いる都合上、表面の平滑度の高い基板を用いる必要がある。今回、主に用いた基板は光学研磨された石英(SiO_2)ガラス(ジーエル

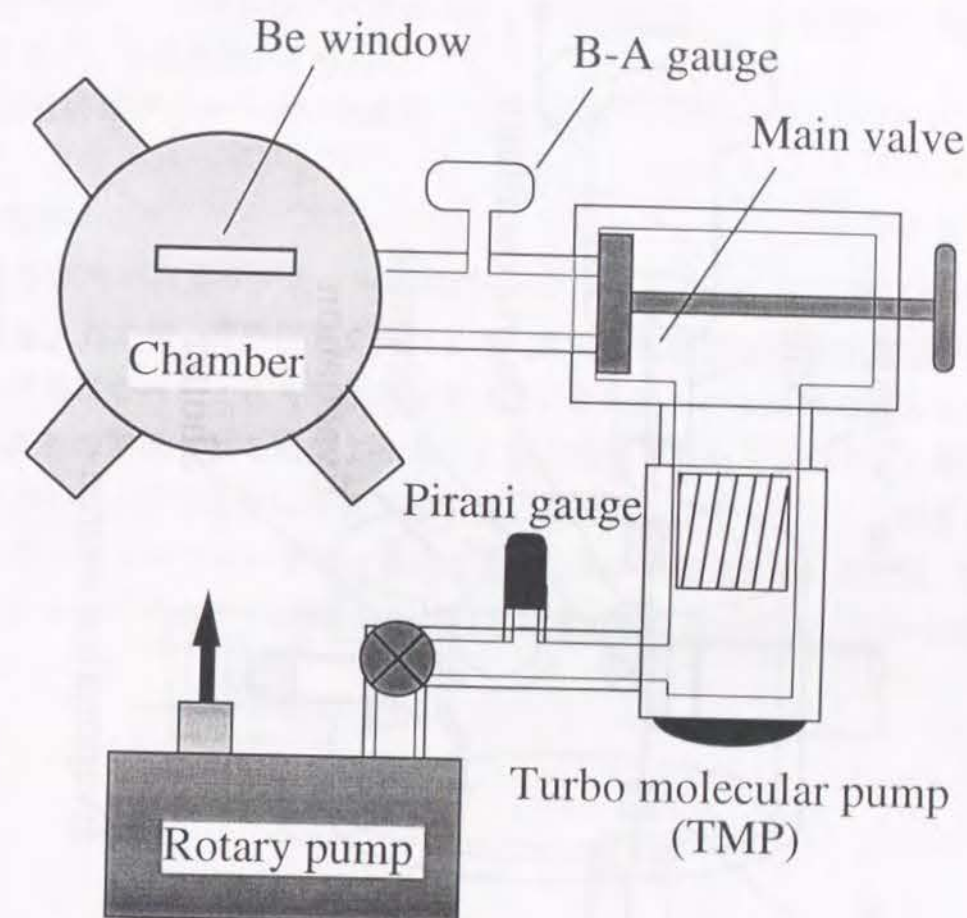


Fig.2-4 蒸着時X線測定装置に於ける高真空系の構成

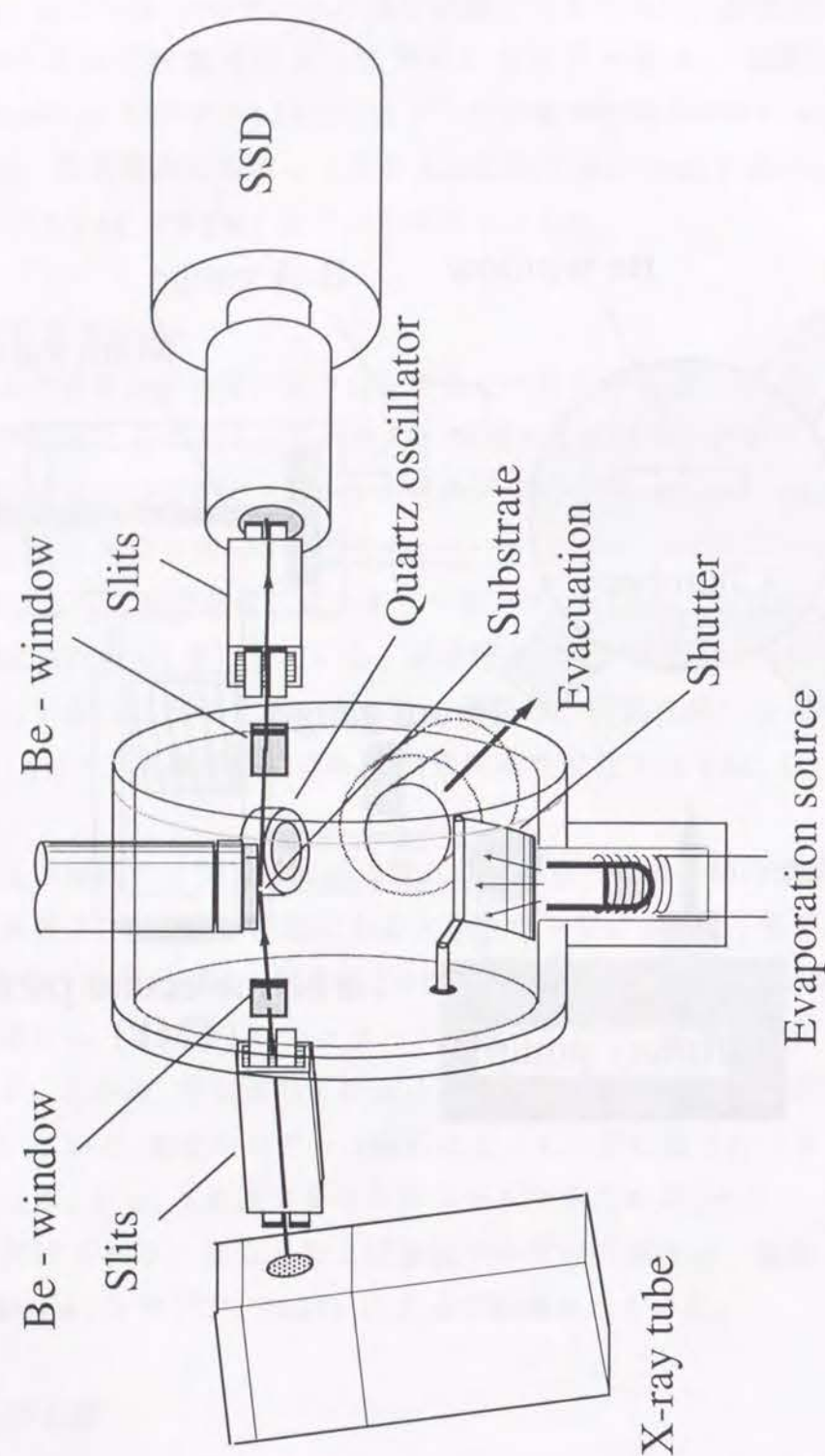


Fig.2-5 X線測定用蒸着装置の槽内の構成図
(全反射面内X回折装置を含む)

サイエンス、 $30 \times 40 \times 2\text{mm}$) を使用したが、その平滑度は $0.1\mu\text{m}$ 以下である。基板の表面状態は、蒸着膜生成に大きな影響を与えるため、蒸着前に表面の汚染物・付着物 (contamination) を除去する必要があるため、以下の手順で洗浄を十分に行った。

- (1) 表面の汚れ (主に脂質分) を除くため、中性洗剤で洗浄後、アセトン溶液中につけ超音波洗浄を 10 分以上行った。
- (2) 真空乾燥機内で、乾燥及び表面の水分・吸着ガス除去のため 150°C で 2 時間以上ベーキング (加熱処理) を行った。
- (3) 試料保管にはデシケーターを使用した。

(蒸着法の実際)

まず、蒸発源内の石英ガラスセルに試料 (パラフィン; $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 、銅フタロシアニン; CuPc) を適量入れた後、真空引きを開始した。試料の低真空での酸化及び分解を防ぐため、高真空状態になったところで加熱を始めた。蒸着膜への不純物の混入をなるべく避けるため、蒸着の開始される温度より僅かに低い温度で試料を加熱し、不純物成分を予め飛ばしておいた。蒸着温度は予備実験を行い最適値を決定しておく。蒸着速度が一定になったところでシャッターを開け蒸着を開始した。蒸着速度は、真空度、蒸発源内の試料の量により変化するので、膜厚計および真空度計には常に注意しておく必要がある。

2.3 導電率測定法

配向した有機蒸着膜の導電率、電流－電圧特性等の電気物性評価により、機能性有機超薄膜作製に対する基礎的知見が得られると考えられる。そこで、有機 (CuPc) 蒸着膜の構造と電子物性の相関性を調べるために、蒸着時に於ける X 線回折とともに導電率の測定を行った。

(電極)

Fig.2-6 に "その場" 導電率測定装置の概略図を示す。蒸着自体は汎用蒸着装置を用いた。まず、基板として、洗浄した SiO_2 基板を用い、その表面に Au を蒸着し櫛形電極を作製した。櫛形電極のギャップは $100\ \mu\text{m}$ 、櫛の本数は 32pair、電極の膜厚は $1\ \mu\text{m}$ である。基板は基板ホルダーに取り付けられ、電極には銀ペーストを用いて金線を接着した。

(測定回路)

本測定はフェムト及びピコアンペア程度の微小な電流を測るため、外界からのノイズ対策が問題となる。従って、これらを完全に除去するため、回路は基板に取り付ける金線以外は全て同軸ケーブルを用い、測定計 (エレクトロメーター) と測定対象 (櫛形電極) の距離を可能な限り近づけた。また、金線も出来るだけ短くなるよう電極を構成した。蒸着槽の中へのコードの接続に対しては、専用の BNC コネクタ付きフランジを作製し、接続部分からのノイズの混入を防いだ。さらに、蒸着槽上部にガラス製のベルジャーを用いているため、金網及びアルミホイルで作製したシールドをベルジャー外部に取り付けた。

(エレクトロメーター)

電流測定は、100V の直流電源を内蔵し、 10^{-16}A のオーダーまで電流測定の可能なエレクトロメーター (KEITHLEY 617 Programmable Electrometer) を用いて行った。このエレクトロメーターは GP-IB を通して、コンピューターによる制御が可能である。そこで、一定時間毎に電流値を取り込むプログラム (KPAR6.EXE) を C 言語で作製し、測定時には PC-9821Ne (NEC) により自動測定を行った。その他に、本プログラムはデジタルマルチメーター (ADVANTEST; R6452) の制御も可能であり、同時に試料温度、膜厚等のデータも取り込める特徴を持つ。

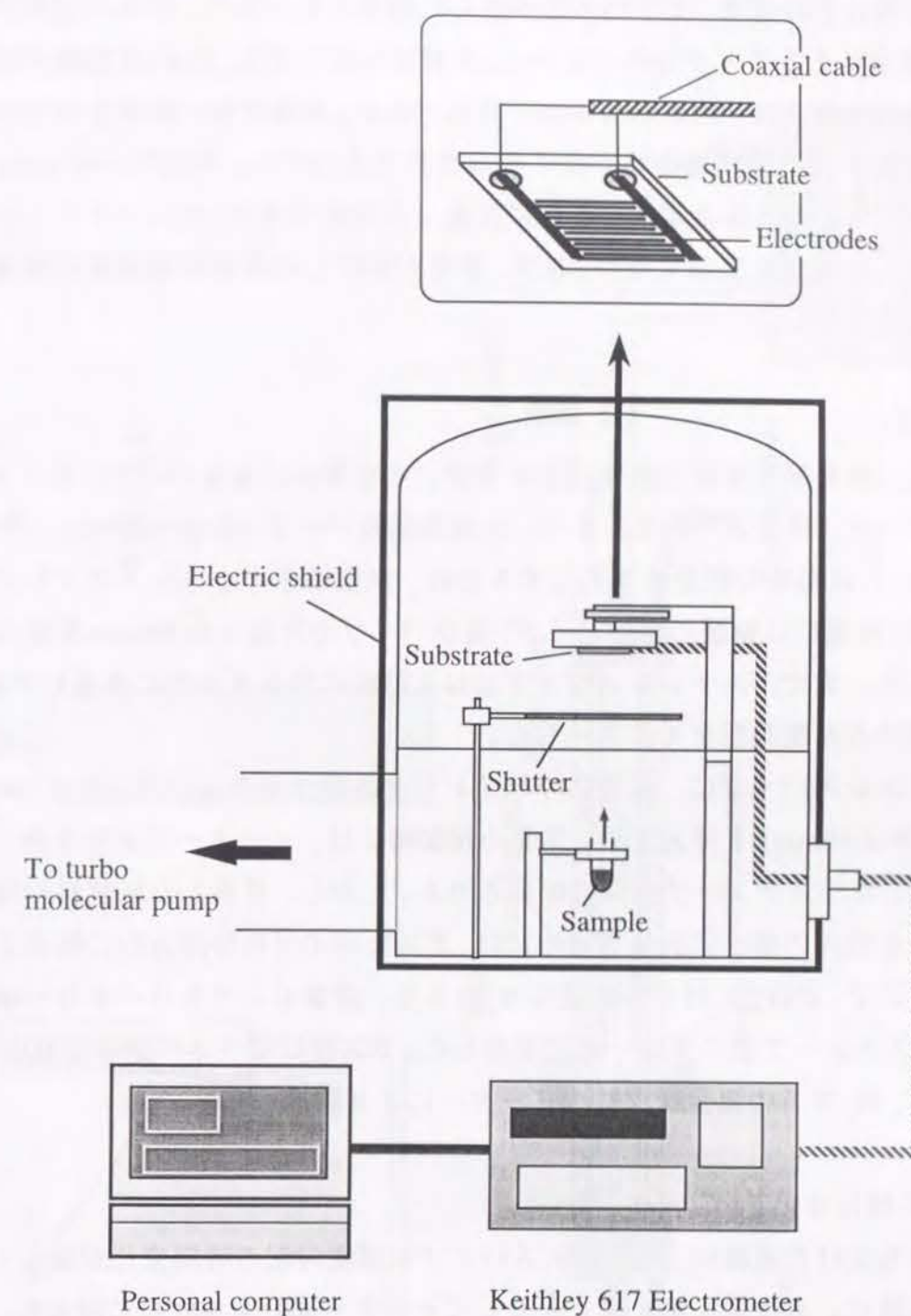


Fig.2-6 蒸着膜の導電率測定回路

2.4 昇華精製装置

近年、有機分子の電気・光学的性質が盛んに研究されており、試料の純度がそれらに多大な影響を与えることが分かっている。本研究に於いても、CuPc蒸着膜の導電率測定の実験を遂行する上で、試料の精製は不可欠である。有機材料の簡便な精製法の一つとして、昇華法が古くに開発され、広く利用されてきた¹⁹⁻²¹⁾。今回用いた train sublimation method²²⁾はこの昇華精製法をさらに改良した手法であり、特にフタロシアニン系の材料に対しては優れた実績を持つ。以下、筆者が制作した昇華精製装置の構成と操作法に関して説明する。

(装置の構成)

Fig.2-7に、昇華精製装置の概略図を示すが、主な構成は金属パイプ、ヒーター、水冷系、窒素ボンベ、排気系である。まず、主要部品のパイプ (長さ1000mm、内径30mm、外径40mm) には温度勾配を作り易くするため、熱伝導率の小さいステンレス製のものを用い、その両端には銅製の水冷パイプ、及びパイプの片端から300mm程度の所にヒーターを設置した。また、ステンレスパイプには3箇所の異なる場所に熱電対を取り付け、精製時に於ける温度勾配をモニターした。

このステンレスパイプに、耐熱性のパイレックスガラスチューブ (長さ1000mm、内径28mm、外径30mm) を挿入する。実際の精製時には、ヒーターで試料を熱し、気相中に昇華させ、ガラスチューブ内面に析出させる。しかし、昇華した原試料の精製部分と不純物部分を別々の場所に析出させるには、ガスをパイプの冷却方向に輸送させる必要がある。そこで、CuPcに対し不活性なN₂ガスを、窒素ボンベとロータリーポンプを用いて、ガラスチューブ中に常に一定流量流した。ガス圧はピラニーゲージ (ULVAC; GP-1S) により、N₂ガスの流量はフローメーターにより調節した。

(精製装置の操作法)

装置を立ち上げた直後は、ステンレスパイプの温度勾配の時間変化が激しいため、試料を入れる前に、水冷系に水を流し、そしてヒーター部分を500°Cに設定し、8時間ほどかけて温度勾配を安定させる。Fig.2-8 (a) のように、熱電対で温度勾配が直線的になっていることを確認した後、ガラスチューブの最も高温な部分に、W又はNiのポートに入っている原試料 (CuPc) を置き、N₂気相中に昇華させ、それをガラスの低温部分に析出させる。精製時に於けるガス圧と流量は、それぞれ200Pa、1 ℓ/sec (大気圧下に換算すると14 ℓ/hとなる) に調整した。

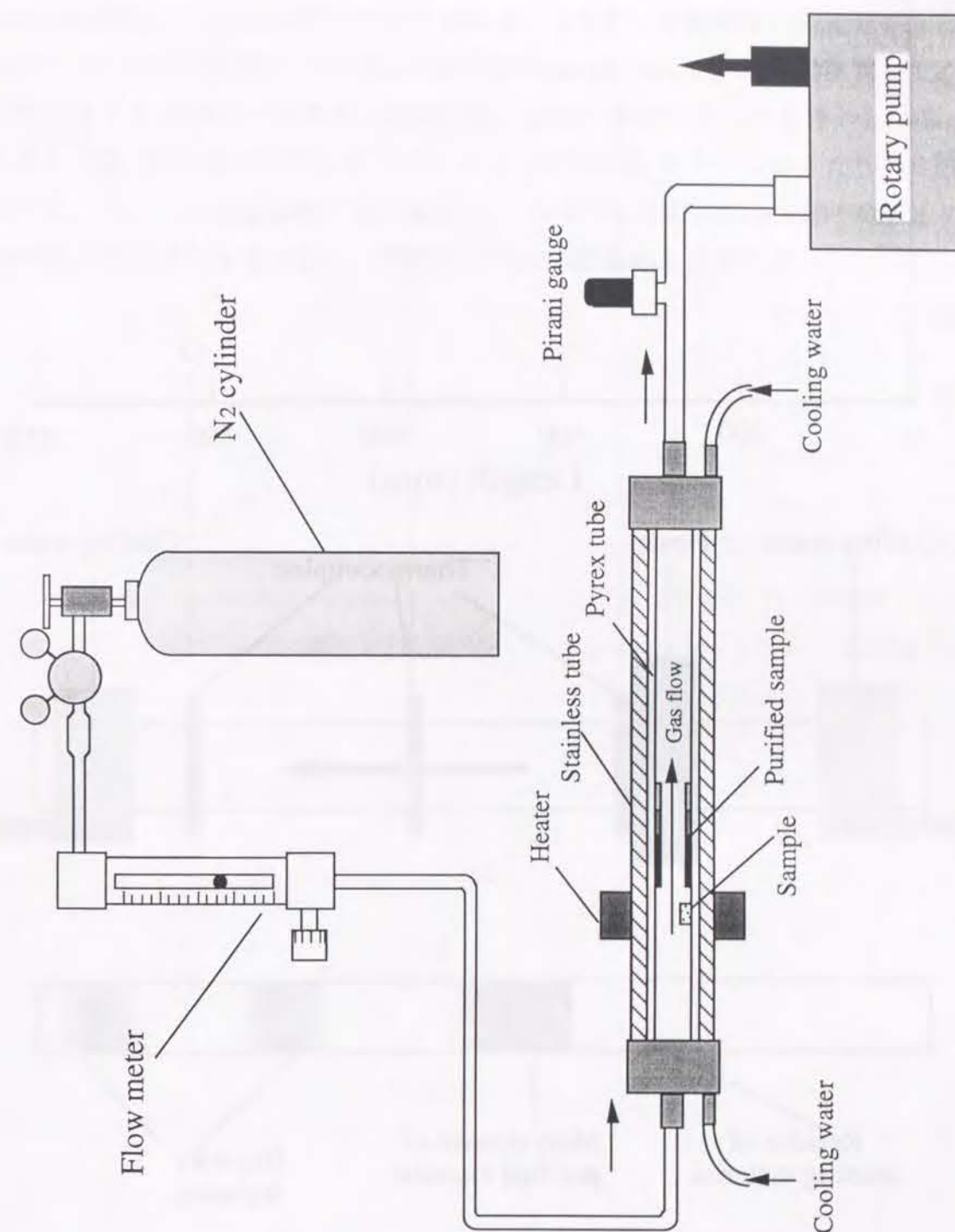
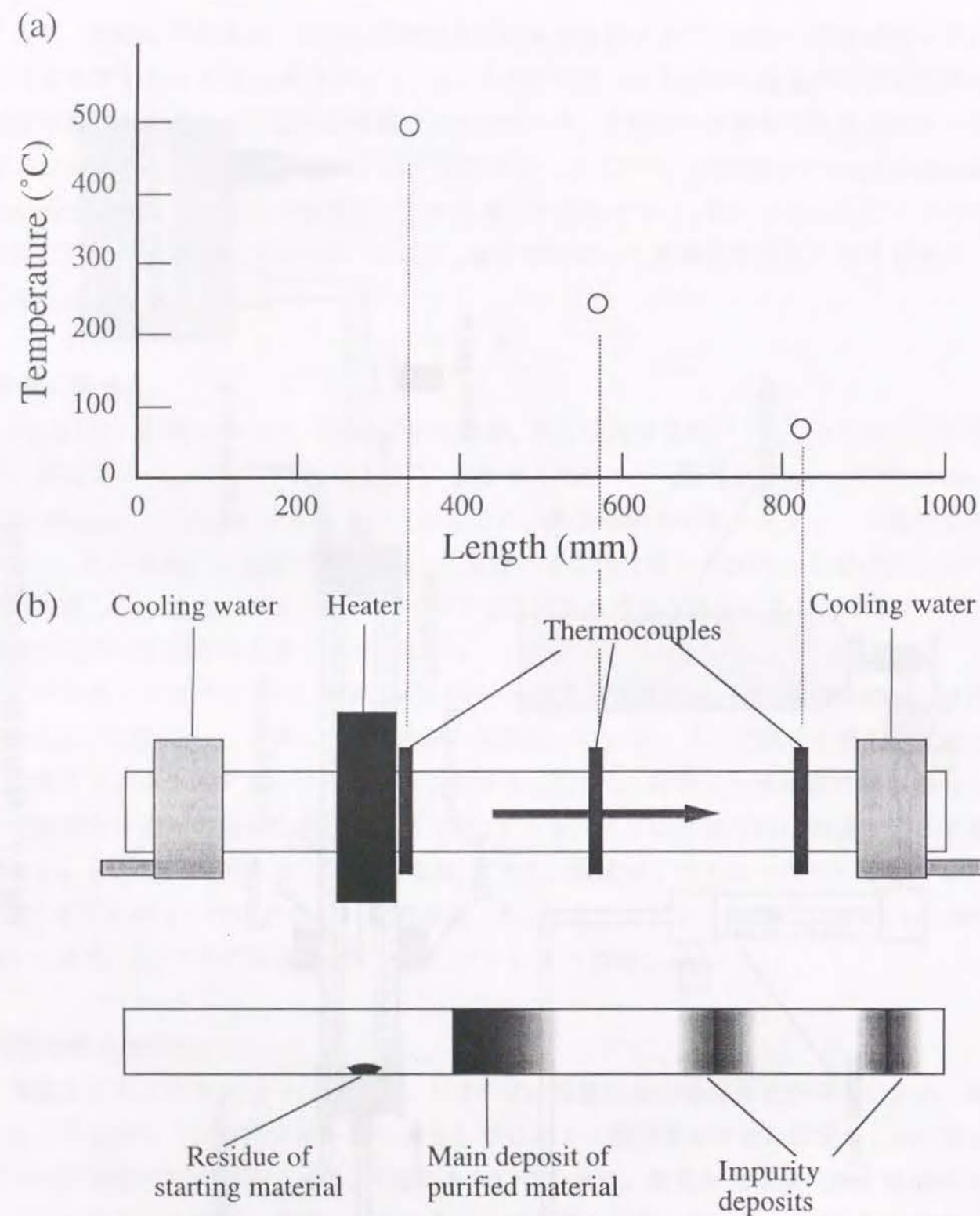


Fig.2-7 昇華精製装置の概略図



以上の条件下で、得られた代表的な昇華精製の結果を Fig.2-8 (b) に示す。析出した材料は、主にヒーター直後の青紫色の針状微結晶と、冷却水側の白色の微粉末状の物質に分かれる。前者は典型的な β 型 CuPc 微結晶の形状を呈しているため、精製された CuPc と考えられる。一方、後者は原材料に含まれる不純物が析出したものであり、不純物の種類によって主に 2 ゾーンに分かれる。さらに、原試料を入れたボートには、黒色の固形状の物質が残留していた。これらは train sublimation method を開発した Wangner ら²⁰⁾ の結果とほぼ同じであり、実験結果と上記の考察は正しいと考えられる。昇華精製を終えた後、析出物の付着したパイレックスガラスにダイヤモンドカッターによりキズを入れ、そのキズ部分に熱を加え、チューブの円周方向に沿って割った。その後、精製物のある部分だけを取り出し、精製した CuPc 微結晶を回収した。

Fig.2-8 (a) ステンレスパイプ中の温度分布及び (b) 典型的な昇華精製結果

参考文献

- 1) M. Mitsuya and Y. Taniguchi : J. Colloid Interface Sci., **107** (1985) 287.
- 2) 吉田貞史 : "薄膜" (倍風館、1990) 第1章.
- 3) 稲岡紀子生・八瀬清志 : "真空中で分子を並べる" (日本表面科学会、1985) P13.
- 4) 黒田 司 : "表面電子物性" (日刊工業新聞社、1990) 第3章.
- 5) K. Tanaka, N. Okui and T. Sasaki : Thin Solid Films, **196** (1991) 137.
- 6) 久保野敦史、奥居徳昌 : 化学工業, **56** (1992) 224.
- 7) K. Fukao, T. Horiuchi and K. Matsushige : Thin Solid Films, **171** (1989) 359.
- 8) K. Fukao, T. Horiuchi and K. Matsushige : Thin Solid Films, **197** (1991) 157.
- 9) M. Ashida, Y. Uyeda and H. Yanagi : Bull. Chem. Soc. Jpn., **59** (1986) 1437.
- 10) Y. Uyeda : Bull. Chem. Soc. Jpn., **60** (1987) 1839.
- 11) M. K. Debe, R. J. Poirier and K. K. Kam : Thin Solid Films, **197** (1991) 335.
- 12) N. Uyeda, M. Ashida and E. Suito : J. Appl. Phys., **36** (1965) 1453.
- 13) N. Uyeda, T. Kobayashi, E. Suito, Y. Harada and M. Watanabe : J. Appl. Phys., **43** (1972) 5181.
- 14) P. S. Vincett, T. D. Popovic and L. McIntyre : Thin Solid Films, **82** (1981) 357.
- 15) M. Hara, H. Sasabe, A. Yamada and A. F. Garito : Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) L306.
- 16) M. Ashida, N. Uyeda and E. Suito : Bull. Chem. Soc. Jpn., **39** (1966) 1966.
- 17) M. Komiyama, Y. Sakakibara and H. Hirai : Thin Solid Films, **151** (1987) L109.
- 18) S. Dogo, J. -P. Germain, C. Maleysson and A. Pauly : Thin Solid Films, **219** (1992) 244.
- 19) I. A. Kiryukhin, K. N. Lobanova, Yu. A. Skii, Yu. Kh. Shanlov and V. A. Benderskii : Russian J. Phys. Chem., **50** (1976) 380.
- 20) A. R. Mcghie, A. F. Garito and A. J. Heeger : J. Crystal Growth, **22** (1974) 295.
- 21) C. Hamman : Kristall Technik, **6** (1971) 491.

第3章

全反射 X 線分光法の原理

3.1 緒言

X線の全反射現象には、Bragg 反射の条件下で見られるものと、極低角で入射する時に発生する全反射現象 (total external reflection) がある。本研究を遂行する上で用いている全反射 X 線分光法は後者の全反射現象を利用した分析法である。X 線領域の電磁波は物質の屈折率が 1 よりも僅かに小さいため、入射角を極めて浅くしていくと、入射 X 線の殆どが物質表面で反射される状態が存在する。このような、X 線の全反射効果に関する研究は最初に Parratt によって行われた。彼はこの現象を理論的に詳細に検討した上で、金属の酸化状態の表面からの深さ方向分布について調査報告している¹⁾。その後、X 線を用いる評価法として X 線回折法、蛍光 X 線分析法、X 線光電子分光法、広域 X 線吸収微細構造分析法等の種類があるが、何れの手法も X 線の全反射現象を適用させることにより、基板深層からの雑音が低減され、相対的に極表面層からの強い信号を得ることに成功している。

本研究で用いた評価法は、エネルギー分散型全反射 X 線回折法 (energy dispersive total reflection x-ray diffractometer; EDTXRD)、全反射蛍光分析法 (total reflection x-ray fluorescence; TXRF)、エネルギー分散型 X 線反射率測定法 (energy dispersive grazing incidence x-ray reflectivity; EDGIXR) 及び全反射 X 線光電子分光法 (total reflection x-ray photoelectron spectroscopy; TXRPS) である。これらの手法は、超薄膜から得られる信号 (X 線及び電子) を検出器側でエネルギー分析 (分光) しているため、総称して "全反射 X 線分光法" と名付けている。一般的な角度分解型の測定法に対するこれら全反射 X 線分光法の特徴は、高精度を要する入射 X 線、試料及び検出器の角度走査を必要としないため、感度良く、しかも簡便に超薄膜の材料の評価を行えることである。この手法により、第 4、5、6 章及び Appendix で有機超薄膜の薄膜構造・物性に関する評価を行った。本章に於いては、X 線の全反射現象とそれを利用した EDTXRD、TXRF、EDGIXR の原理を述べる。また、TXRPS に関しては Appendix で、その基本原理及び超薄膜材料に対する応用に関して説明する。

3.2 X 線の全反射現象

X 線の屈折率は、

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (3-1)$$

と書ける。 β は減衰 (attenuation) に関する項で、

$$\beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi} \quad (3-2)$$

で表される。ここで、 λ は入射 X 線の波長、 μ は線吸収係数である。一方、 δ は、

$$\delta = \frac{n_e e^2 \lambda^2}{2\pi m C^2} \quad (3-3)$$

で表される。ここで、 n_e は電子密度、 e は単位電荷、 m は電子の質量、 C は光速である。また、これら δ 、 β は原子構造因子 (atomic structure factor)、 $f = f' + if''$ を用いて表すことができる。 $(f'$ 、 f'' は原子構造因子の実数部と虚数部を示す。)^{2,3)}

$$\delta = \frac{N e^2 \lambda^2 f'}{2\pi m C^2} \quad (3-4a)$$

$$\beta = \frac{N e^2 \lambda^2 f''}{2\pi m C^2} \quad (3-4b)$$

ここで、 N は単位体積あたりの原子の数である。また、試料が複数の元素で構成されているものならば、(3-4) 式の Nf' 、 Nf'' は次式のように書き直すことができる。

$$Nf' = \sum_i N_i f'_i \quad (3-5a)$$

$$Nf'' = \sum_i N_i f''_i \quad (3-5b)$$

i は試料中の i 番目の元素を意味する。

本研究で用いた試料は主に単層膜であるが、ここでは、より一般的な議論を行うために、Fig.3-1 のような多層膜 (multilayer) のモデルを立てて X 線の屈折、反射を考える。 j 番目の層の屈折ベクトル⁴⁾ (vector of refraction) を \mathbf{n}_j とし、その x 成分、 z 成分を、それぞれ n_{jx} 、 n_{jz} とする。ここで、X 線の入射角を ϕ とすると、 n_{jx} 、 n_{jz} は次式のように計算される。

$$n_{jx} = \cos\phi \quad (3-6)$$

$$n_{jz} = (1 - 2\delta_j - 2i\beta_j - \cos^2\phi)^{1/2} \quad (3-7)$$

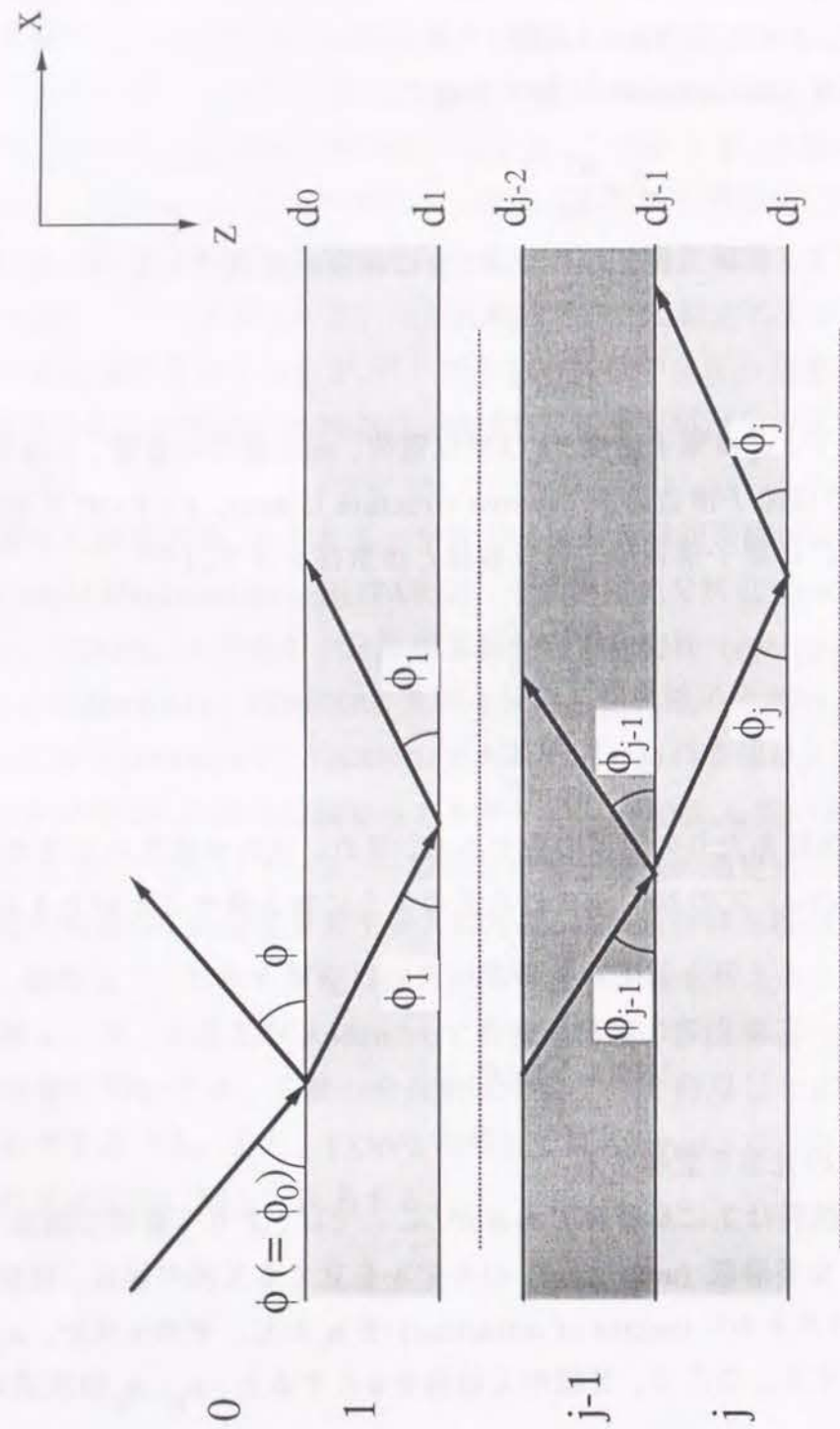


Fig.3-1 積層膜モデルを用いた入射X線の挙動

さらに、 $n_{jz} (=n_{jz}'-in_{jz}'')$ を実数、虚数部に分けると、

$$n_{jz}'^2 = \frac{1}{2} \{1-2\delta_j - \cos^2\phi + [(1-2\delta_j - \cos^2\phi)^2 + 2\beta_j^2]^{1/2}\} \quad (3-8)$$

$$n_{jz}'' = \beta_j/n_{jz}' \quad (3-9)$$

となる。またこれらの値から、 j 層のX線の入射角 ϕ_j は次式で表される。

$$\tan\phi_j = n_{jz}'/n_{jx}' = n_{jz}'/\cos\phi \quad (3-10)$$

全く吸収が無いと仮定した場合、 $n_0\cos\phi = n_j\cos\phi_j$ となり、Snellの法則 ($\cos\phi_c = 1-\delta$) より、全反射臨界角 (critical angle) は

$$\phi_c = (2\delta_j)^{1/2} \quad (3-11)$$

となる。即ち、 ϕ_c 以下の角度で試料にX線を入射し、それが $j-1$ と j 層の境界面に達したならば、そこで全反射現象が生じる。さらにこの式を用い、エネルギー分散式におけるX線の全反射臨界エネルギー (critical energy) E_c を導くことができる。

$$E_c = \frac{hc}{\phi} \sqrt{\frac{n_e e^2}{\pi m c^2}} \quad (3-12)$$

3.3 エネルギー分散型全反射X線回折法

X線は電子線等に比べ有機物に対するダメージが少なく、非破壊における有機材料の構造評価に関しては、X線回折法は最も適した手法であると考えられる。しかしながら、従来の θ - 2θ X線回折装置で有機超薄膜の測定する場合、試料からの回折X線よりも基板からの散乱X線が強くなり、得られるX線回折プロファイルから有用なデータを取り出すのが非常に困難である。その改善策として、極低角入射によるX線の材料界面に対する全反射現象を利用し、基板からの散乱を極力抑える手法が全反射X線回折法である⁵⁾。

また、本X線回折装置の特徴として、一般的に使用されている角度分散方式でなく、エネルギー分散方式を採用していることが挙げられる。エネルギー分散方式とは、入射X線に白色X線、回折X線の検出に固体検出器 (solid state detector ; SSD) を用いて、エネルギー分析を行う方法である。このため 2θ 固定のまま測定が可能であり、極低角入射という特殊な設定条件での迅速な測定が行える。また、角度固定のため、温度変化および圧力変化等の動的測定、薄膜形成過程のその場 (In-situ) 観測等の特殊な測定が可能となった。さらに、この手法のもう一つの特徴として、薄膜試料にFeやCu等の金属を含む試料を用いた場合、回折X線その他、蛍光X線も同時に検出できるという点がある。この蛍光X線の強度は基板上の試料量を反映しているため、蒸着時の観測に於いて、試料膜厚を計るの直接的な指標と成りうる。

3.3.1 全反射X線回折法

全反射X線回折法の原理は、次の二つの条件を満たすことが必要となる。まず、入射X線が表面で全反射を起こすことなく薄膜内に入射する事であり、これは薄膜表面で全反射を起こすと回折線がほとんど生じないからである。次に、基板からの散乱X線を低減するために薄膜と基板界面で全反射させることである。

薄膜表面での全反射臨界エネルギーを $E_{c,f}$ 、薄膜と基板の界面のそれを $E_{c,fs}$ とすると、(3-12) 式より、

$$E_{c,f} = \frac{hc}{\phi} \sqrt{\frac{n_{e,f}e^2}{\pi mc^2}} \quad (3-13)$$

$$E_{c,fs} = \frac{hc}{\phi} \sqrt{\frac{n_{e,s}e^2}{\pi mc^2}} \quad (3-14)$$

が導かれる。ここで、 $n_{e,f}$ 、 $n_{e,s}$ はそれぞれ薄膜および基板の電子密度を示す。全反射X線回折法では、測定条件を次のように設定する必要がある。

$$E_{c,f} < E_{eff} < E_{c,fs} \quad (3-15)$$

E_{eff} は薄膜から有効に回折が得られるX線のエネルギー領域である。従って、薄膜と基板の電子密度は、 $n_{e,s} > n_{e,f}$ の条件を最低満たす必要がある。試料がこの条件を満たしている場合、極低角で入射させたX線の異なるエネルギーによる反射、屈折の様子をFig.3-2に示す。一般的に有機薄膜の電子密度は、基板となるSi、 SiO_2 、アルカリハライド単結晶、金属等の電子密度より小さいため、この条件を満たしている。

3.3.2 エネルギー分散型X線回折法

結晶構造のX線回折測定は従来角度分散型が主な方法であったが、最近ではエネルギー分散型の方法が回折線の定量的な測定に積極的に利用されている^{6,9)}。その背景にはSSDの開発があり、シンチレーションカウンターや比例計数管に比べX線のエネルギー領域に於いては1桁ほどエネルギー分解能が優れている。そのためラウエ写真法等にしか利用されなかった白色X線をSSDと組み合わせることにより、エネルギー分散型の回折スペクトルの測定という新分野を開拓した。この方法の長所はSSDの測定できるエネルギー領域に於いて、回折角 2θ を満たす複数のX線スペクトルを同時に検出できることにある。このため 2θ を走査することなく、結晶構造の動的変化の観測が可能である。

ブラッグの式 ($\lambda = 2d\sin\theta$) とエネルギーと波長の関係式 ($E = hc/\lambda$) より、エネルギーEと格子面間隔dの関係は次式によって表される。

$$E = \frac{hc}{2d\sin\theta} = \frac{6.200}{d\sin\theta} \quad (\text{keV}) \quad (3-16)$$

ここでhとcはそれぞれプランク定数と光速である。

エネルギー分散方式による結晶の格子面間隔の測定精度 $|\Delta d/d|$ は(3-16)式を微分することにより得られる。

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \left| \frac{\Delta E}{E} \right| + \left| \frac{\Delta \theta}{\tan\theta} \right| \quad (3-17)$$

で与えられる。ここでSSDによるエネルギー分解能 ΔE は

$$\Delta E = (\Delta E_{amp}^2 + (2.355(F\epsilon E)^{1/2}))^{1/2} \quad (\text{keV}) \quad (3-18)$$

となることが分かっている¹⁰⁾。 ΔE_{amp} は前置増幅器初段における雑音の広がりであり、75~90eV程度である。 ϵ は1対の電子・正孔対を生成させるのに必要なエネルギーでSi(Li)、Geに対してそれぞれ、3.92eV、2.98eVである。Fはファノ因子といい、検出器内

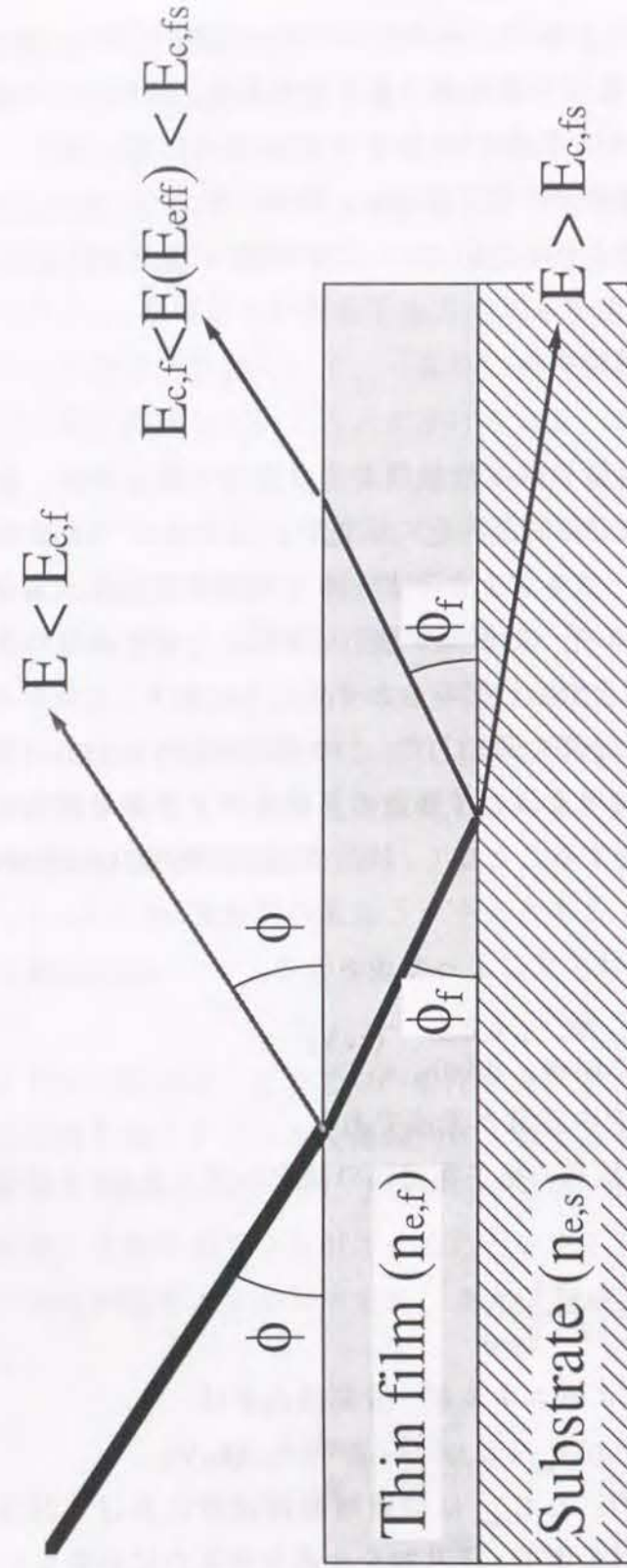


Fig.3-2 全反射X線回折法の原理
(E_{eff} は本測定に有用なX線のエネルギー領域)

部で発生する電荷量の揺らぎに対して制限を与える物質固有の定数であり、値として0.13~0.05程度を示す。この式に従い、入射および受光スリットの角度分解能 $\Delta\theta$ を0.2degとして、面間隔0.4nmの格子面の反射の測定を行う場合のエネルギー分解能の計算を行った。Fig.3-3に示す結果から、回折角 $2\theta = 13.4^\circ$ のときエネルギー分解能が一番低いことが分かり、本研究で行ったパラフィン分子の110 (0.413nm)・200 (0.372nm)回折測定で、 2θ はその角度近傍の値を用いている。又、この時の分解能の値が3%程度と、測定精度としては角度分散方式に比較して悪いが、回折線の測定精度は ΔE_{FWHM} の1/10程度で求められ、さらに統計的処理など行うことによって精度を向上させることができる。

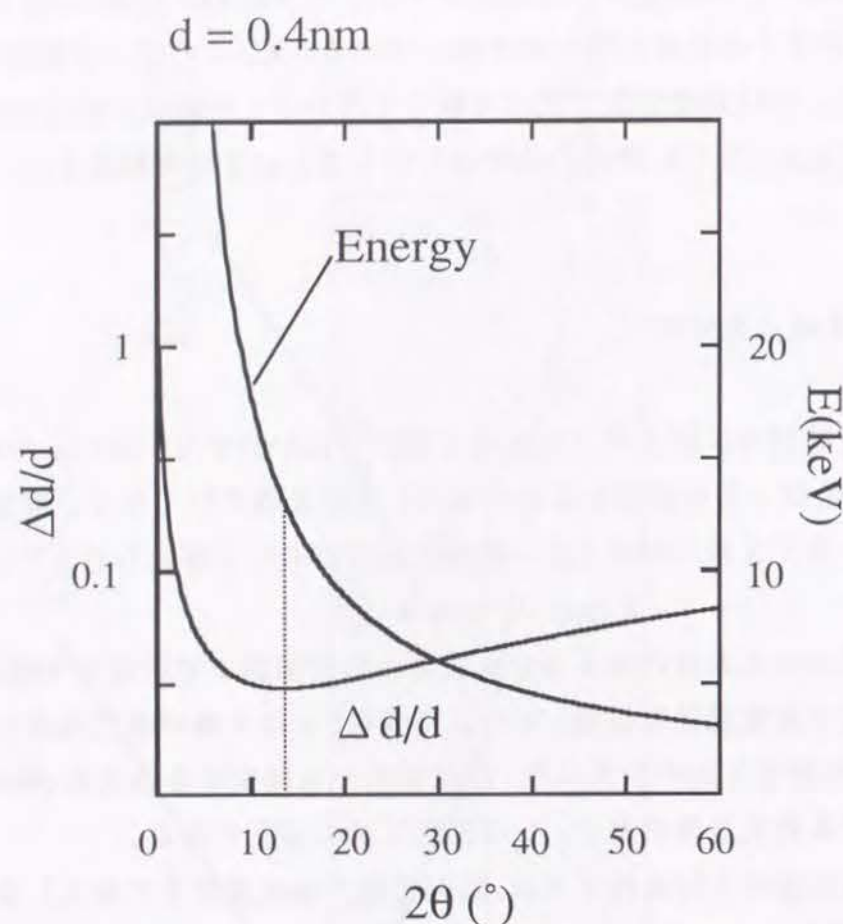
3.3.3. 全反射X線蛍光分析

エネルギー分散型全反射X線回折装置は検出器にSSDを用いているため、薄膜試料にFeやCu等の重金属を含む試料を用いた場合、回折X線だけでなく、重金属の蛍光X線も検出できる。蛍光X線の強度 I は一般的に次式によって与えられる¹¹⁾。

$$I = A \cdot (\mu/\rho) \cdot W \cdot K \cdot w \cdot R_p \cdot I_0 \quad (3-19)$$

ここで、 A は各々の元素毎に決まる分析試料から検出器までの蛍光X線の減衰項、 μ/ρ は入射X線に対する質量吸収係数、 W は試料質量、 K はX線の吸収端のジャンプに関する項、 w は試料の蛍光X線の蛍光収率、 R_p は試料から発生する全X線(他の蛍光X線)に対する目的とする蛍光X線の割合、 I_0 は励起X線の強度である。

全反射X線回折法の入射条件下では、励起X線が基板深部まで侵入しないため雑音が多く、さらに薄膜-基板界面で全反射するため、入射と反射X線により定在波が立ち、通常の数倍の強度の蛍光X線が得られるという利点がある。このため、全反射条件下での蛍光分析は極めて高いS/N比の蛍光スペクトルが得られる。この全反射蛍光分析に関しては、市販の専用装置も多数あり、シリコンウェーハーやデバイス表面の不純物検出法として広く利用されている。一般的な手法としては、定量化しやすいように、励起光源として単色X線を用いて、蛍光強度からファンダメンタル法により不純物濃度の絶対量を算出している。また、最近の新技术として、入射X線と反射X線の干渉によるX線定在波の概念が導入され、材料の深さ方向の元素分析が定量的に評価されている^{12,13)}。しかしながら、今回は、回折X線と同時に蛍光X線を検出するのが目的であり、励起X線として白色X線を用いている。検出された蛍光X線の強度は基板上の有機金属(CuPc)の量を評価するのに利用した。



$$\text{Min} \left(\frac{\Delta d}{d} \right) = 0.0299$$

$$2\theta = 13.4^\circ$$

$$E = 13.28\text{keV}$$

Fig.3-3 エネルギー分散型X線回折法における測定分解能の計算法

3.3.4 垂直および面内タイプX線回折計

本エネルギー分散型全反射X線回折装置には、回折ジオメトリの異なる2タイプのX線回折計がある。それぞれ薄膜の積層構造観測に用いられる”垂直タイプX線回折計”(vertical type x-ray diffractometer) および面内構造観測に用いられる”面内タイプX線回折計”(in-plane type x-ray diffractometer) である。両者は互いに相補的な役割を果たし、どちらが欠けても十分な薄膜の構造評価は行えない。Fig.3-4に両方式のエワルド構成図を超薄膜(分子鎖が基板表面に対して垂直に配向している)の観測例として示した。

(垂直タイプX線回折計)

Fig.3-4 (a) に垂直タイプX線回折計のジオメトリの構成を示す。薄膜の層構造の周期、即ち逆格子ベクトル σ_{001} の観測を行うことができるが、 σ_{001} の方向によって全反射法が適用される場合と適用されない場合がある。本研究で用いた有機分子薄膜の σ_{001} は基板面にはほぼ垂直であるため、対称反射 (symmetrical reflection; $\phi = \theta$) の条件で測定を行っている。この場合、基板からの散乱がプロファイルのバックグラウンドとして影響をおよぼす。

(面内タイプX線回折計)

Fig.3-4 (b) に面内タイプX線回折計のジオメトリの構成を示す。薄膜の面内構造観測のみを目的とした回折計であり、特に2次元性の高い薄膜面内の分子の凝集構造の測定にその有効性を発揮する。全反射条件下での入射角 ϕ は極低角であり、入射ベクトル K_0 は薄膜にはほぼ平行となる。また、回折ベクトル K_p を検出するためのSSDも薄膜に平行に設定しているため、散乱面が薄膜面内に存在することになる。このため、面内方向の逆格子ベクトル σ_{hk0} の観測を行うことが可能となる。

3.3.5 エネルギー分散型全反射X線回折装置の構成

既に述べたように、エネルギー分散型X線回折装置には垂直タイプX線回折装置と面内タイプX線回折装置の2タイプがある。両者の構成はFig.3-5,6に示すように主にX線発生装置・ゴニオメーター・スリット系・固体検出器の光学系とスペクトロスコーピー、アンプ、波高分析器 (multi channel analyzer; MCA)・パーソナルコンピュータのデータ解析部から構成されている。また、実験を行うにあたり、測定セル、自動測定プログラム等も自作した。以下、その各々の仕様と測定および解析上の注意について述べる。

fig.3-4 垂直 (a) および面内 (b) タイプ回折計のジオメトリー

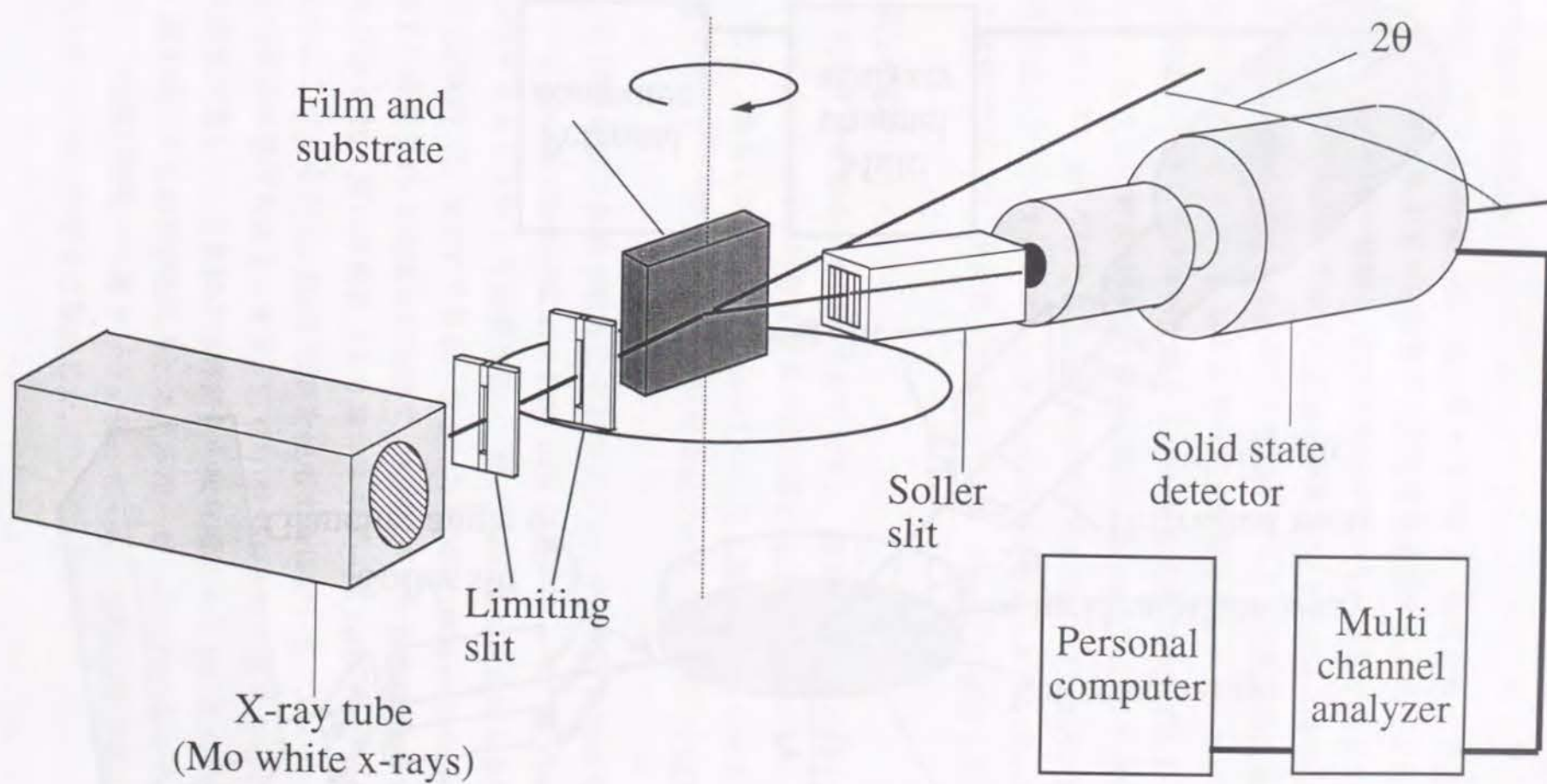
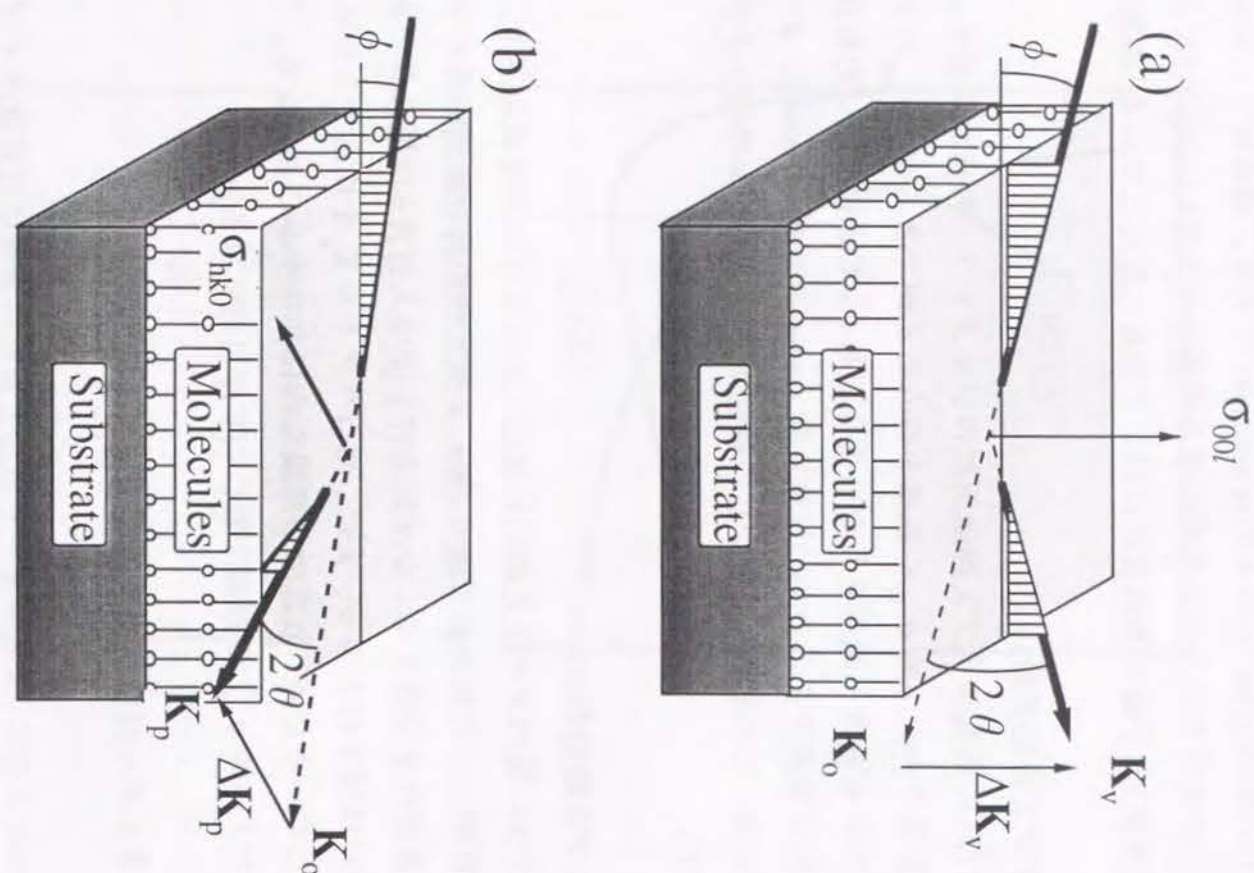


Fig.3-5 エネルギー分散型垂直タイプX線回折装置

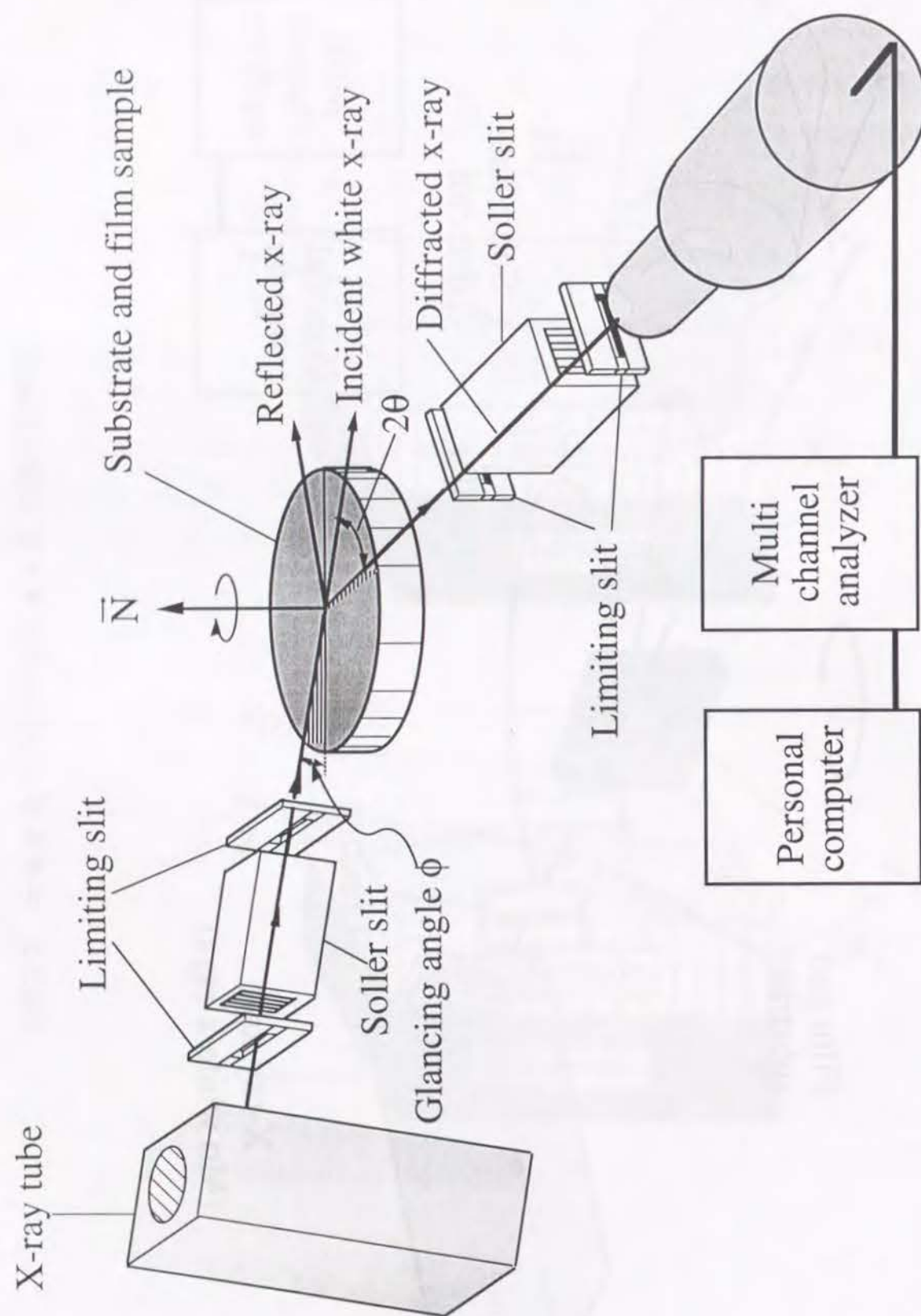


Fig.3-6 エネルギー分散型面内タイプX線回折装置

(封入管式X線発生装置)

X線源のターゲットはCu、Mo、Ag、Wなどがあり、角度分散法ではその特性X線を使用する。しかし、エネルギー分散法では白色X線を用いるため、それぞれの金属の特性X線の生じるエネルギー領域と、回折X線のエネルギー領域が重なる場合に解析が大変困難となる。回折X線のエネルギー領域は回折角 2θ を変えることにより変化するが、測定精度を上げるために 2θ はエネルギー分解能が最小となる角度の近傍を用いなければならない。そのため、それぞれのエネルギー領域が重ならないターゲットの金属を選定する必要がある。本研究では回折X線を5~15keVの範囲で検出するために、X線源にMoをターゲットとした封入管球型X線発生装置 (Philips, PW2245 / 20, Normal Focus type) を用いている。Moの特性X線のエネルギーは $K\alpha$ 線が17.4keV、 $K\beta$ 線が19.6keVである。焦点型として、ラインフォーカス ($0.10 \times 10\text{mm}$) を用いている。本線源の最大出力は2.4kWであるが、今回は1.20 kW (40kV、30mA) に固定して測定した。

(固体検出器; SSD)

放射線を検出する有感部分が固体であるため、一般的に固体検出器 (solid state detector; SSD) と呼ばれている。特徴は従来の検出器に比べ検出効率が高く、エネルギー分解能が良いことである。本測定装置においては白色X線と組み合わせることにより、あらゆるX線スペクトル (回折、蛍光) を同時測定できるエネルギー分散方式を採用している。

今回用いたSSDは検出器部が取り出せるポップアップ型の2種類のSSDを用途に応じ用いた。一つ (EG & G ORTEC SLP CFG-GG) は低エネルギー側 (1~30keV) で検出効率の高いリチウムドリフト型Si検出器 (一般にはSi (Li) 検出器と表記) を用い、その分解能は (5.9keVで) 180eVである。もう一方のSSD (intertechnique, EGSP-10-OP) は、検出素子に高純度Geを使用したもので、エネルギー分解能は6keVに於いて160eVであり、Si (Li) に比べ高い分解能でより高エネルギー側 (100keV付近まで) での測定が可能となる。しかしながら、Ge型SSDを使用するにおいて、エスケープピークが生じるという問題点が挙げられる。本来、Si (Li) 型SSDでも起きることであるが、Geにおいてその現象が著しい。これは半導体結晶の吸収端により (Si; 1.8keV, Ge; 9.9keV)、検出器で入射X線による励起が起こり、エネルギーが一部失われることが原因である。これらのピークは解析段階で分離を行う必要があるが、今回は波形分離のソフトウェアを用い、エスケープピークは全て除去した。

(スリット系)

主にゴニオメーターと複数のスリットにより構成される。垂直タイプ (a) と面内タイプ (b) の2つの系に分けられるが、どちらも薄膜測定用に開発された独創的な系で、回折強度を強く得るための工夫が凝らしてある。以下、両タイプのスリット系について詳細を述べる。

(a) 垂直タイプX線回折計

積層構造観測用に設計された垂直タイプX線回折計の構成を Fig.3-5 に示す。入射X線は入射側のスリットである制限スリット (limiting slit; $0.1 \times 100\text{mm}$) を通し、焦点型としてラインフォーカスとなり試料面に照射される。受光側は発散角 $\Delta\theta$ が 0.1° のソーラスリット (Soller slit) を用いおり、これらのスリットを通過したX線はSSDに入射される。

(b) 面内タイプX線回折計

主な構成を Fig.3-6 に示すが、入射X線は縦幅を制限する $0.2 \times 100\text{mm}$ の制限スリットの間に $\Delta\theta$ が 0.1° のソーラスリットを設置している。そのため入射X線は平行ビームとなり、焦点型はラインフォーカスとなる。受光側もほぼ同様のスリット系で構成されており、 $5 \times 100\text{mm}$ の制限スリットと $\Delta\theta$ が 0.2° のソーラスリットを用いている。垂直タイプに比べスリット系の構造が複雑であり、セッティング時に動かすパラメーターも多い。

これら両回折計に共通した特徴として、ソーラスリットを用いていることが挙げられる。このためマルチパスで回折X線が検出され、シングルパスのスリットに比べて解像度に影響を与えずに回折X線の測定強度を上げることができる。その結果、薄膜のような体積の小さい試料に対して、高感度の測定が高い精度で行える。

(マルチ・チャンネル・アナライザー; multi channel analyzer; MCA)

SSDによって検出された信号のエネルギー分析を行い、コンピューターに取り込む装置であり、スペクトロスコピー・アンプ、A-D変換器とメモリーボードから構成されている。SSDによって検出された信号はごく微少な電荷の流れであり、SSD内の前置増幅器により50ms程度のパルスに変換される。その後、エネルギー分析用の信号に変換するため、スペクトロスコピー・アンプ (ORTEC, 472A) により比例増幅し、A-D変換器 (Laboratory Equipment Corporation, MCA/PC98A) によりデジタル化され同時にエネル

ギー分析される。それらデータはPC-9801VXの拡張バスのスロットルに導入されている4kchメモリーボードに記録され、必要なデータは最終的にフロッピーディスクに保存される。

(ソフトウェア)

MCA/PC98には付属のソフト (MCA.EXE) が付いており、データ収集及び簡単な解析が行えるが、MCAコントロールシステムが公開されているため、自作のソフトによりMCAをコントロールすることができる。比較的短時間で済む実験に関してはMCA付属のソフトを用いたが、試料のアニーリングまたは蒸着時に於ける測定等、長時間 (12時間程度) 制御を要する実験に関しては、C言語により開発した自作のMCAコントロール用のソフト (MCA98CON.EXE) を用いた。このソフトウェアとプログラマブルな温度コントローラーを組み合わせ、パラメーターを時間や温度等に設定することにより、データの自動取り込みが可能である。さらに、MCAのみならずGP-IBによってデジタルマルチメーター (ADVANTEST R6551) の制御を行うことができるため、試料に取り付けた熱電対をマルチメーターと繋ぐことにより、X線データと試料の温度および膜厚のデータを同時に収集できる。

(試料加熱装置)

薄膜中での分子配向の温度依存性を調べる事は、その構造および分子配向の形成機構を明らかにする上で重要となる。そのため、薄膜の温度を変化させることにより、その分子配向に如何なる変化が見られるか、その動的測定を行うために回折計用の試料加熱装置が必要となる。そこで、垂直および面内タイプX線回折計には各々自作の試料加熱装置を装着してある。本測定はエネルギー分散型測定法を用いているため角度固定のまま測定が可能であり、そのセルの構造も比較的簡便なものとなる。以下、両回折計の試料加熱装置についての詳細な構成を述べる。

(a) 垂直タイプX線回折計用試料加熱装置

垂直タイプX線回折計用の試料加熱装置の構成は Fig.3-7 に示す。薄膜試料の動的測定を行うにあたって、各測定時に於ける薄膜の温度を正確に求める必要がある。そのために、薄膜全体で温度勾配ができないように一定にする事が大切である。従って、本装置では空気加熱方式をとっており、抵抗線ヒーターで空気を加熱してモーター駆動のファンを用いてセル内の空気を循環させることで、セル内の温度を変動幅 0.5°C 以内の一定値に制御する事が可能である。熱電対は試料温度をなるべく正確に

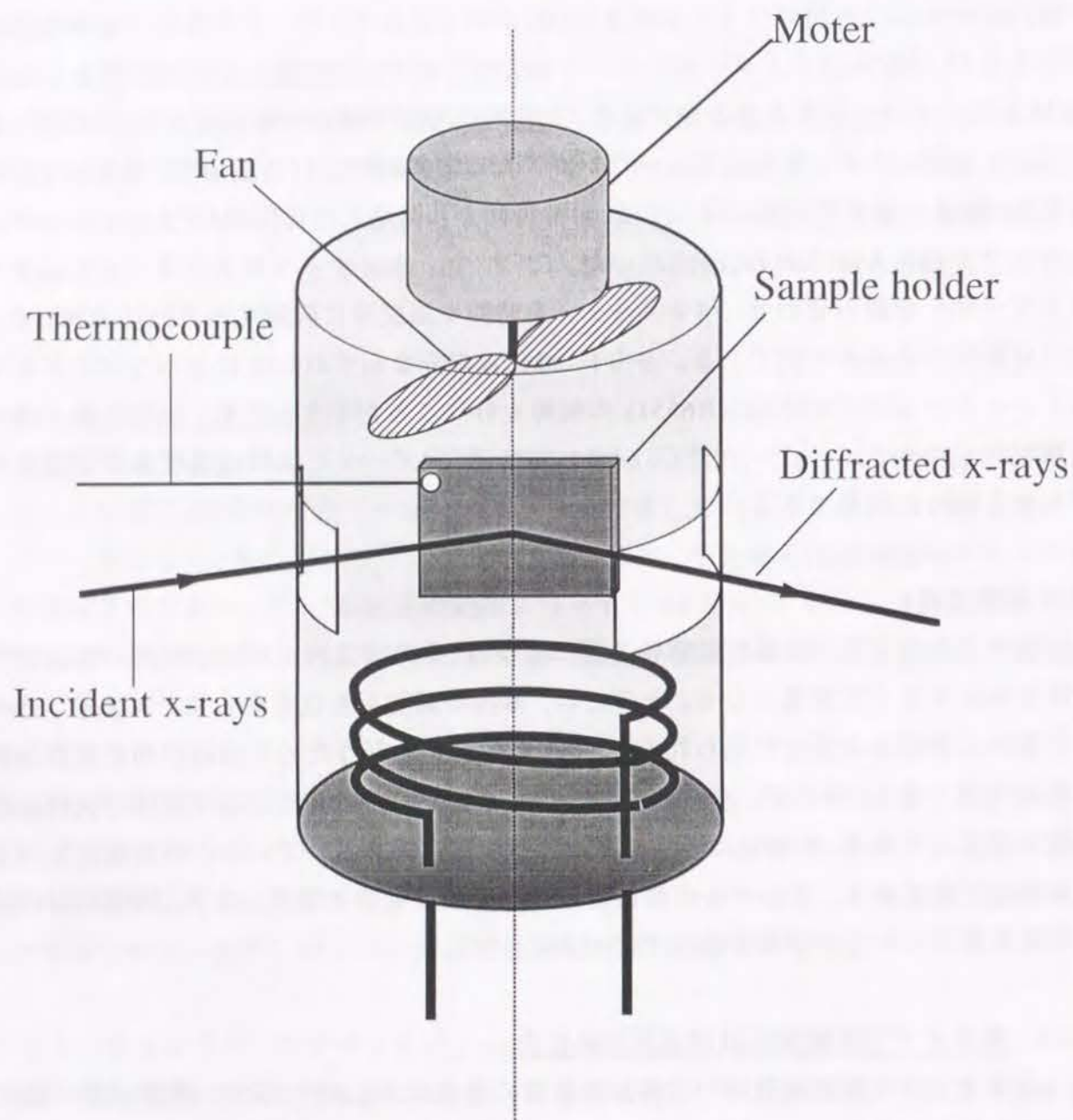


Fig.3-7 垂直タイプX線回折装置用試料加熱装置

モニターするため、基板表面に取り付けてあり、温度制御はプログラマブルな温度コントローラーを用いて行った。また、温度を変化させながらX線回折測定ができるようにセル側面に入射および回折X線用の窓(マイラーフィルム製)が取り付けられている。

(b) 面内タイプX線回折計用試料加熱装置

面内タイプX線回折計は第2章のFig.2-3に示すように真空蒸着装置と一体型になっており、空気加熱方式は採用できない。そのため、Fig.3-8に示すように試料ホルダーに直接セラミックヒーターを組み込み、試料とホルダーの直接的な熱伝導により試料を加熱する方式を用いている。温度制御は基板上に取り付けられた熱電対による温度を指標にして、温度コントローラーを用いて行った。また、この試料ホルダーは鉄製であり、磁石によって蒸着槽に取り付ける工夫がしてある。

3.3.6 測定および解析上の注意

(3-16) 式より面間隔 d の値はエネルギー E とブラッグ角 θ によって決定される。このため、 E および θ の正確な導出は、解析をする上で最も注意すべき点である。

最初にエネルギー E の更正法について述べる。SSDによって検出されるX線のエネルギー E はMCAによってチャンネル数 ch に変換されるが、面間隔 d を計算する上でチャンネル数をエネルギー値に校正する必要がある。それらの関係式は次式によって与えられる。

$$E = A \cdot ch + B \quad (3-20)$$

ここで A, B の値を求めるためには既知の値である金属の特性X線や蛍光X線を用いて最小自乗法によって求めた。今回特性X線としては線源のターゲットであるMoの $K\alpha$ 、 $K\beta$ 線を用い、その他蛍光X線としてはAuの $L\alpha$ 、 $L\beta$ 、Niの $K\alpha$ 、 $K\beta$ 線を用いた。

次に、 θ の補正について述べる。一般的に、 θ はゴニオメーターの目盛りによって与えられるが、十分に調整を行っても多少の誤差が生じる。そのため正確な θ を求めるために格子定数の既に知られている結晶を用い、得られる回折のエネルギー値から(3-16)式を用い θ を求めた。この手法により、各薄膜測定後、標準試料の測定を同じ回折角で行い正味の θ を求めた。今回は標準試料にバルクの $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ を用い、その(110)、(200)、(001)の面間隔を用い計算した。

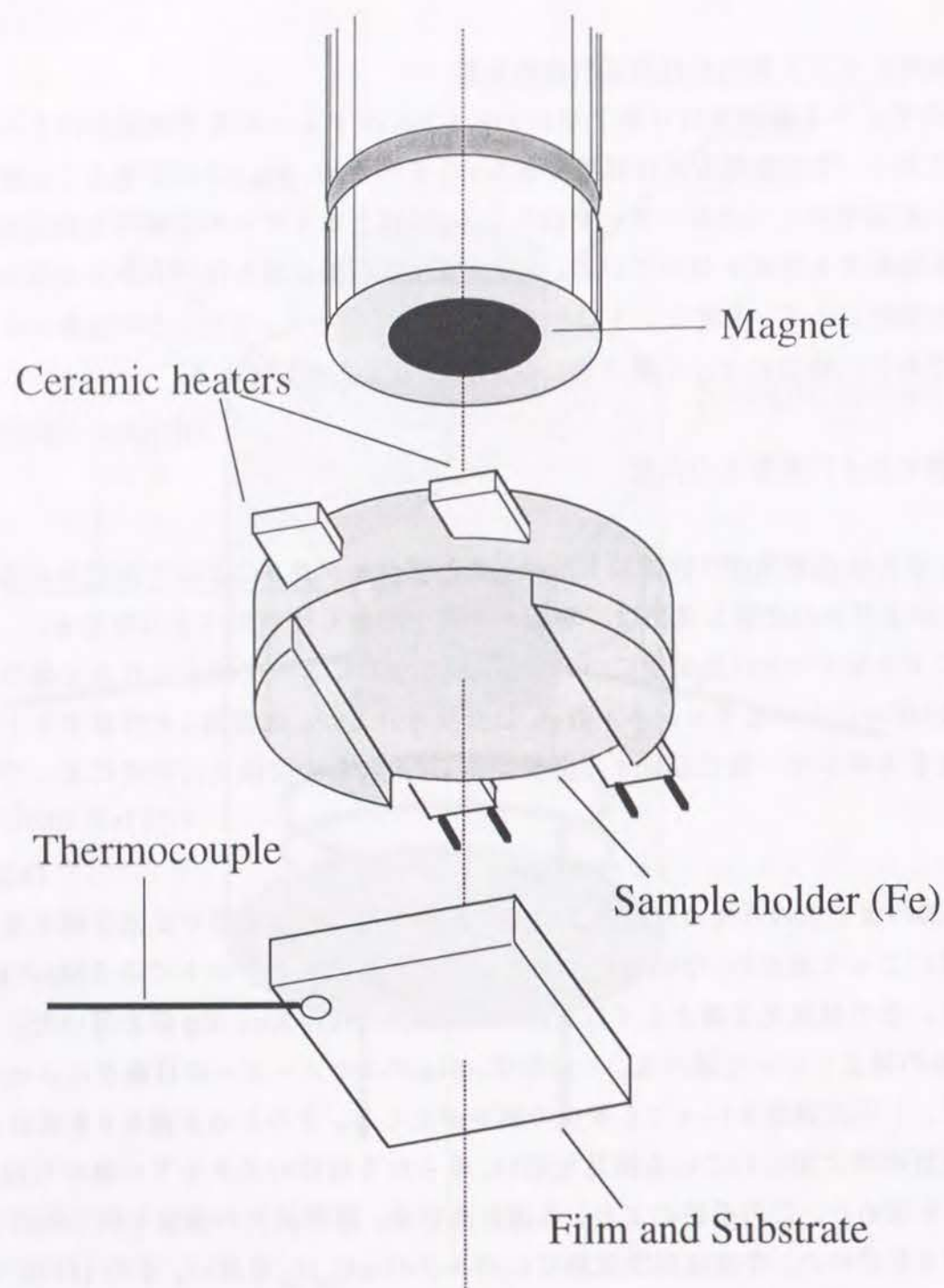


Fig.3-8 面内タイプX線回折装置用試料加熱装置

3.3.7 X線プロファイルの入射角依存性

前節で、X線の入射角および回折角の設定に関する原理、装置の構成に関する説明を述べたが、実際の測定でどのようなプロファイルが得られるかを例を用いて説明する。面内タイプX線回折計を用い、試料 ($n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜と SiO_2 基板) に対する入射角 ϕ を変化させる実験を行った。Fig.3-9はそれぞれの入射角度におけるX線プロファイルである。まず $\text{MoK}\alpha$ 線 (17.45keV) については、 $0.085^\circ < \phi < 0.105^\circ$ の入射角度の範囲で、その強度が急激に増加している。この結果より、その角度範囲内に $\text{MoK}\alpha$ 線のX線の薄膜-基板界面の全反射臨界角 $\phi_{c,fs}$ ($E=17.4\text{keV}$) が存在することが分かる。200 反射 ($E=14.59\text{keV}$) に関しては $0.06^\circ < \phi < 0.065^\circ$ の間で、110 反射 (13.2keV) に関しては $0.06^\circ < \phi < 0.085^\circ$ の間で強度が急激に変化している。この現象は薄膜表面でのX線の全反射現象が関与しており、これらの角度の範囲にエネルギー 14.6keV 、 13.2keV のX線の薄膜表面の全反射臨界角 $\phi_{c,f}$ ($E=14.6\text{keV}$)、 $\phi_{c,f}$ ($E=13.2\text{keV}$) が存在していることが分かる。またX線回折測定を行う上で $\text{MoK}\alpha$ 線などの基板からの散乱は弱く、200、110 反射が強く検出されるセッティングが望ましい。Fig.3-9に記す $\phi = 0.085^\circ$ のX線プロファイルが最も良い状態で得られたものであり、200、110 反射のX線のエネルギーは式 (3-15) の E_{eff} の条件を満たしている。

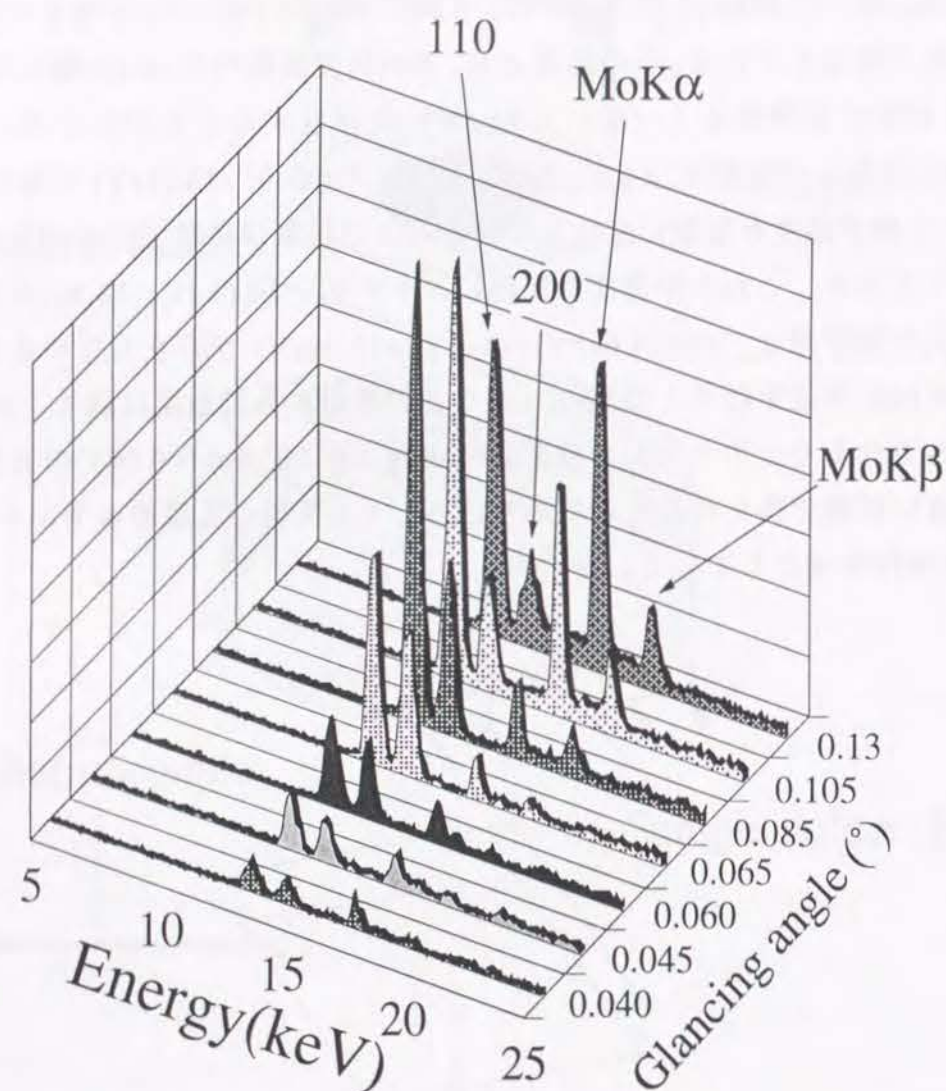


Fig.3-9 入射角によるX線プロファイルの変化

3.4 エネルギー分散型X線反射率法

X線反射率測定法により超薄膜 (積層) 材料の測定を行うことで、膜厚や密度、界面状態の評価が可能のため、近年、半導体材料、磁性材料、超伝導材料等の微細な構造がマクロな材料物性に大きく影響する機能性材料に対するX線反射率測定法の応用が注目されている。しかしながら、従来の方法は光源として単色X線を用いた角度分散型であり、高精度な角度走査を行う必要がある。そこで、本研究では線源に白色X線を用い、反射X線の検出器としてSSDを用いた“エネルギー分散型X線反射率法”を新規に考案した。この手法は煩雑な角度走査を必要としないため、測定時の照射面積が常に一定であり、解析をする場合に装置的な補正を考慮なくていいこと、更に蒸着時又は熱処理時の薄膜の膜厚・密度・界面状態等の動的な観測を行える利点がある。以下、エネルギー分散型X線反射率法に関する、原理と今回用いた装置構成について述べる。

3.4.1 原理

全反射臨界エネルギー E_c は (3-12) 式によって得られるが、この E_c よりも僅かに大きいエネルギー領域において、X線の表面、界面での反射、そして相互の干渉によってX線反射強度の振動構造が生ずる。そのプロファイルは膜厚、密度、界面の粗さ等によって決まり、これらの量は相互に関連して反射強度に影響している。それゆえ、この振動構造を精密に解析することで複雑な多層膜においても、各膜毎に膜厚、密度、界面の粗さ等の情報が得られる。

(3-7) 式の n_z を用いると、Fresnel の式から、 j と $j+1$ の界面での反射率 r_j および透過率 t_j は次式であらわされる。

$$r_j = (n_{jz} - n_{j+1,z}) / (n_{jz} + n_{j+1,z}) \quad (3-21)$$

$$t_j = (2n_{jz}) / (n_{jz} + n_{j+1,z}) \quad (3-22)$$

この式は完全に平坦な界面に対して得られる式であり、通常の凸凹を持つ界面に対してはそのまま適用されない。そこで、その粗さ (roughness) を定量化し、式中に組み入れる必要がある。界面の平均の高さからの膜厚方向への変化を半値幅 σ_j のガウス近似したとき、実際の反射率、透過率は (3-21)、(3-22) にそれぞれ、

$$S_j = \exp[-2(2\pi\sigma_j/\lambda)^2 n_{jz} n_{j+1,z}] \quad (3-23)$$

$$F_j = \exp[(2\pi\sigma_j/\lambda)^2 (n_{jz} - n_{j+1,z})^2 / 2] \quad (3-24)$$

を掛ければ良い^{14,15)}。これらの式中には、原子構造因子 f が含まれるがいずれもX線エ

エネルギーの関数となるため、計算時には注意が必要である。解析時には、この f の値に関する参考資料として Atomic Data and Nuclear Data Table¹⁶⁾ を用いた。

3.4.2 装置の構成

X線反射率を測定する上での問題点として、全反射臨界角程度($\phi_c \sim 0.1^\circ$)の非常に小さい角度で測定する必要があること、反射強度はエネルギー増加と共に急激に小さくなること、振動の1周期のエネルギー幅は膜厚にも依存するがかなり小さいこと等が挙げられる。そこで測定装置に対しては、入射および受光スリットの分解能が良いこと、SSDの分解能が良いこと等の性能が要求される。角度分散型のX線反射率測定法は、専用装置が市販される程一般化しているが、エネルギー分散型に関しては、最近のFelicら報告¹⁷⁾ 以外皆無である。

Fig.3-10 にエネルギー分散型X線反射率測定装置 (理学電機製) の構成を示す。その概略は回折計とはほぼ同じであり、X線回折装置としても使用可能である。また、MCA、SSD、ソフトウェア等に関しては前節で詳細に説明したエネルギー分散型全反射X線回折装置と共通のものを用いているため、ここでの説明は割愛する。

(回転対陰極式X線発生装置)

まず白色X線源は、封入管型の発生器に比べ、約20倍のX線強度が得られる回転対陰極式のMoターゲットを用いた。これは陽極の回転により、つねに新しいターゲット面が焦点に現れ、そのため陽極は加熱されずに、より大きな電子のエネルギーを受けとめることができる。本装置で用いたものは、Moターゲットの最大出力が18kWのものを用いた。ターゲットの外径は100mm ϕ 、回転数は6000rpm、冷却は水冷式で、焦点型は0.5 \times 10mmのラインである。

(スリット系)

スリット系は入射・受光両方とも、制限スリットの間にソーラーズスリットが挿入された構成である。特に、入射側のスリット系にはバンドパスフィルターが組み込まれており、入射白色X線のエネルギー帯を制限できる。(後節にて説明) 使用した制限スリットとソーラーズスリットの角度分解能 $\Delta\theta$ は、入射・受光両方とも、それぞれ 1×10^{-3} 、 5×10^{-4} °である。反射率測定は極低角で行うため、制限スリットの $\Delta\theta$ が大きく分解能に影響を及ぼす。(3-17) 式より、SSDによって決定される測定精度と同等になるためには、この制限スリットの分解能を 1×10^{-4} °程度まで上げる必要がある。しかしながら、現在、こ

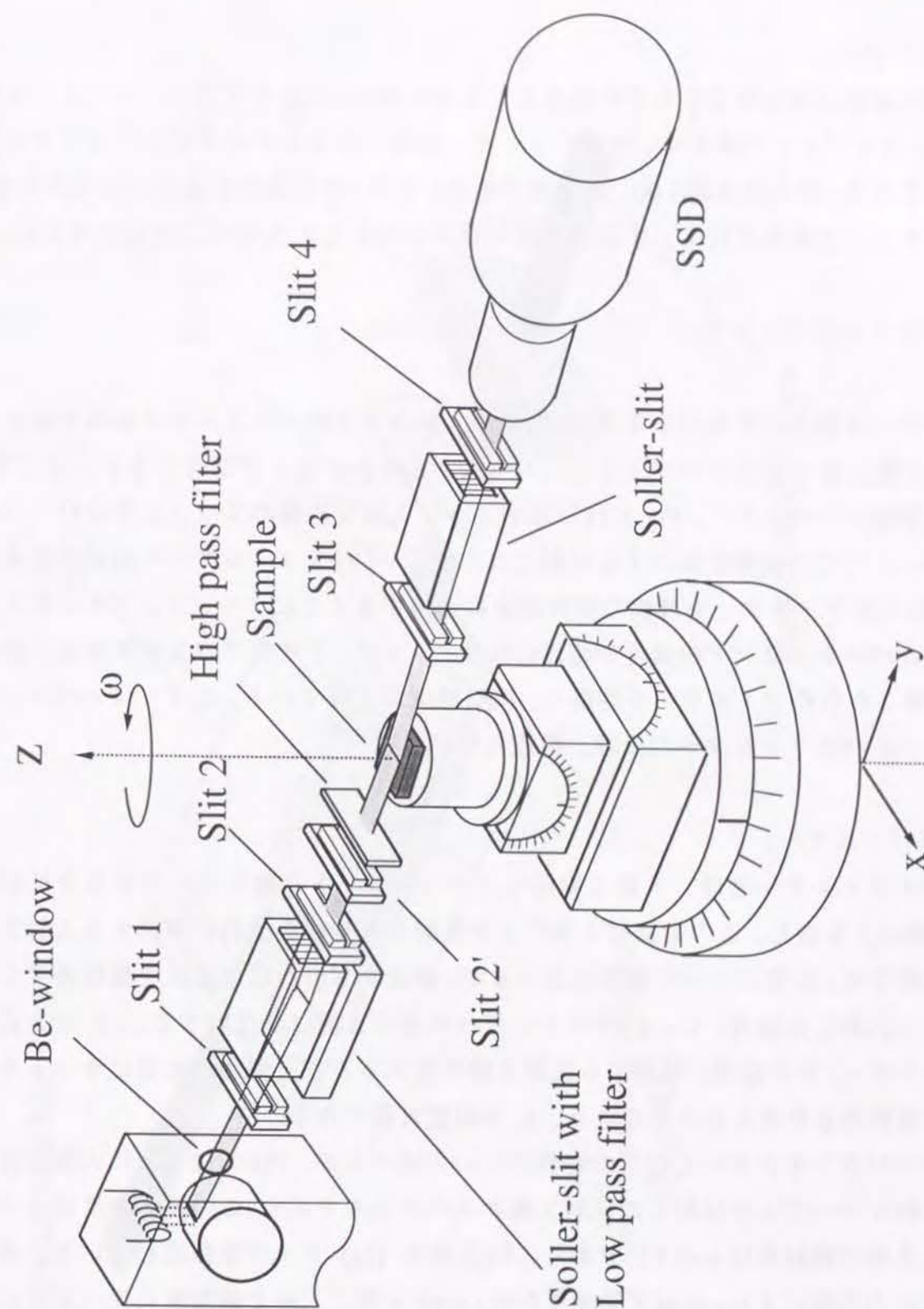


Fig.3-10 エネルギー分散型反射率測定装置

れ以上の精度の制限スリットを作製するのは非常に困難であり、将来的に改良すべき点としてこの問題は残されている。

(ゴニオメーター)

X線発生装置と検出器をそれぞれ独立して走査可能な、試料水平ゴニオメーターを用いた。ゴニオメーターの走査は、コンピューター制御してあるステッピングモーターにより行っており、最小角度幅 0.001° で設定できる。また、常に試料を水平に保てるため、試料セッティングが楽に行え、水銀等の液体試料に対しても反射率の測定を行える。

3.4.3 バンドパスフィルター

エネルギー分散方式を用いる場合、使用する入射白色X線のエネルギー領域を限定することにより、得られるプロファイルに対して、S/N比の向上が期待できる。そこで、本装置の特徴の一つとして、Fig.3-11に示すように入射X線側のスリット系にローパスフィルターとしての役割を果たす全反射ミラーと、ハイパスフィルターのAl板が組み込める。これらのフィルターを薄膜の回折測定に適用することにより、コンプトン散乱が原因となるバックグラウンドの強度が格段に減少している。本研究での反射率測定に於いても、適時これらのフィルターを使用し、検出感度を上げている。以下、ローパスフィルター、ハイパスフィルターの原理、構成について述べる。

(ローパスフィルター)

ローパスフィルターとは、入射X線用ソーラーズリットに組み込んである全反射ミラー (Ni/SiO_2) を指し、この全反射ミラー上で反射したX線を試料に照射する入射X線として使用する。原理について簡単に述べるが、線源から出た白色X線を極低角で全反射ミラーに入射した場合、 $E < E_c$ のエネルギー領域のX線は全反射する。 $(E_c$ は全反射臨界エネルギー) その結果、使用する反射X線の高エネルギー領域は大幅にカットされる。また視射角 ϕ を変えることにより、 E_c は調整可能である。

次にローパスフィルターとしての特性について述べるが、Fig.3-12 (a) に入射白色X線と全反射ミラーで上で反射した反射X線のスペクトルを示す。この時の全反射ミラーへの白色X線の視射角は $\phi=0.12^\circ$ であり、SSDはSi (Li) タイプを使用している。両プロファイルの比較により、反射X線強度が約13keVを境に入射X線強度に比べ急激に減少し、ローパスフィルターの機能を示すことが分かる。しかし、これらのプロファイルは白色X線強度およびSSD (Si (Li)) 感度のエネルギー依存性を反映しており、直感的

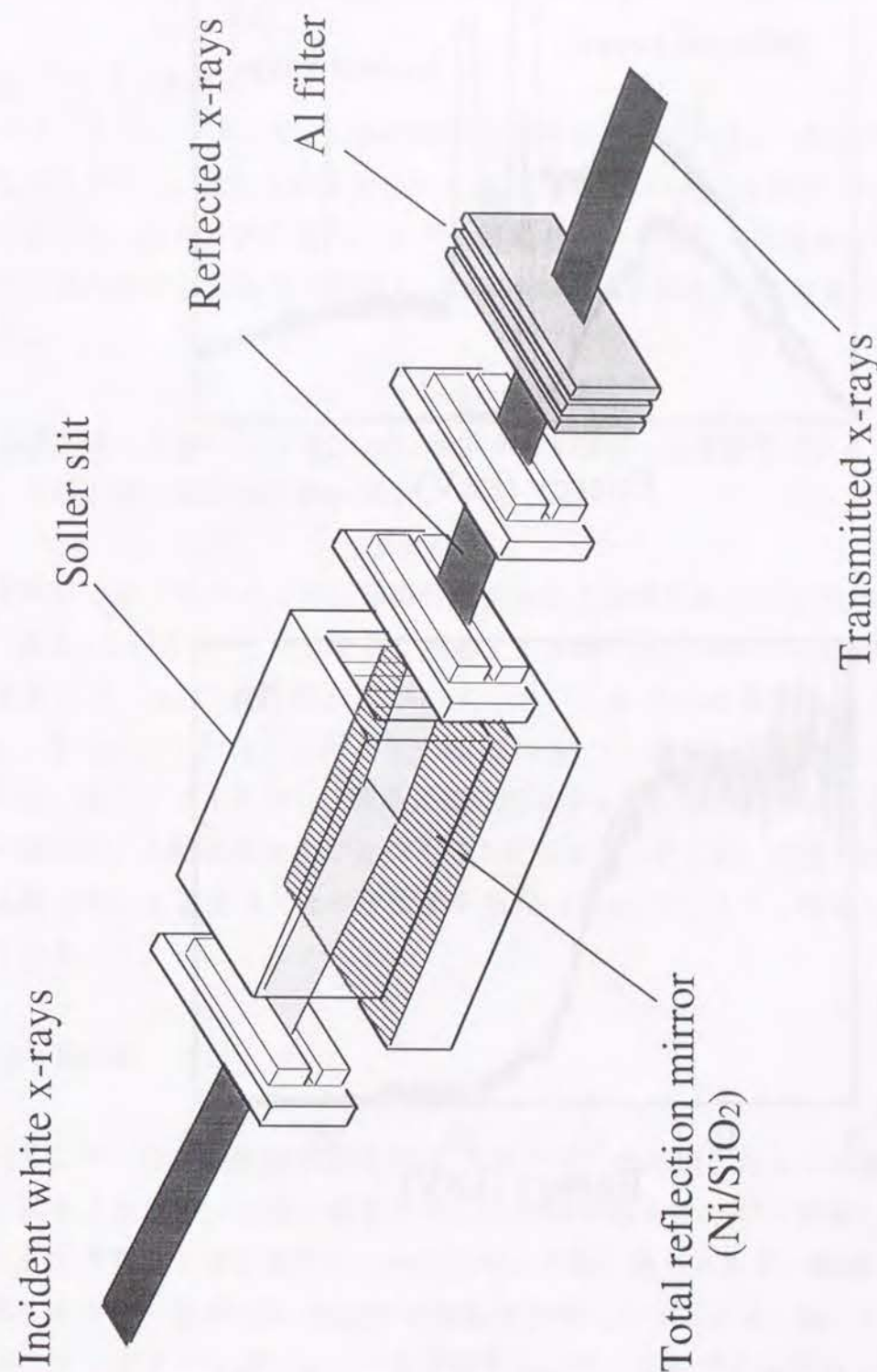


Fig.3-11 バンドパスフィルターの構成

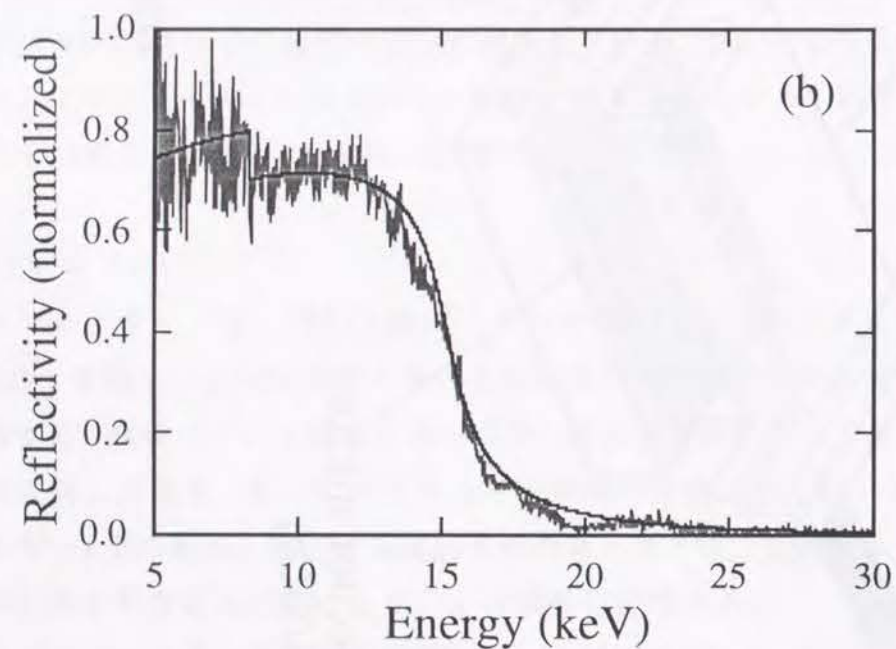
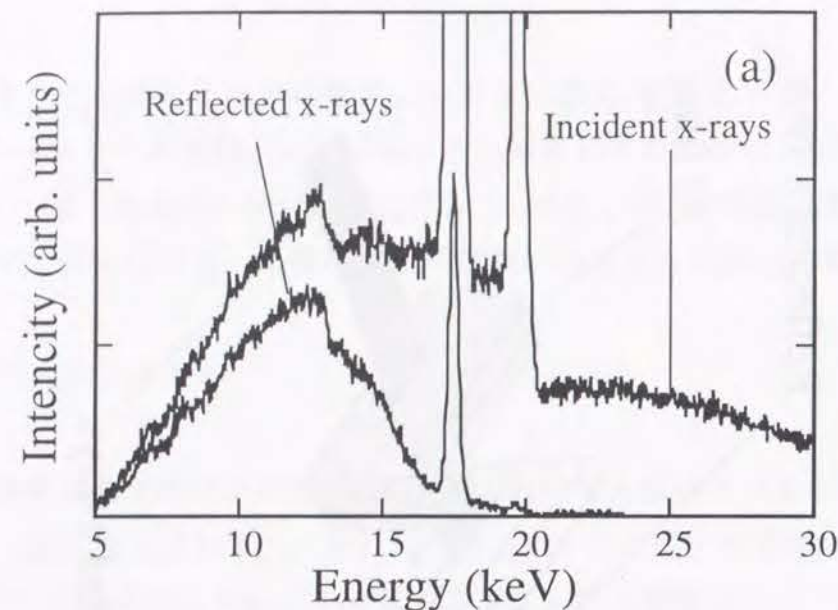


Fig.3-12 ローパスフィルターの特性；入射および反射X線プロファイル (a) と反射率プロファイル (b)

に分かり難い。そこで、Fig.3-12 (b) に示すように、入射X線で反射X線を割り、規格化を行った。また (3-21) 式を用い、反射率の理論計算を行い、その結果をグラフにプロットしてある。両曲線を比較すると、実測値と理論値は良く一致しており、エネルギー分散型X線反射率測定法が十分実用に耐えうることを立証している。

(ハイパスフィルター)

ハイパスフィルターは、Al板を用いた簡単な構造である。一般的な金属フィルターは吸収端を利用し、白色X線を単色化することに用いるが、本装置のAlフィルターはX線を通過させ、白色X線の低エネルギー領域のカットを行う役割をもたせている。原理を簡単に説明する。入射X線強度 I_0 、物質中の透過距離を t 、透過後のX線強度を I 、とすると、

$$I = I_0 \exp(-(\mu/\rho) \rho t) \quad (3-25)$$

の関係が成立する。ここで、 (μ/ρ) は質量吸収係数、 ρ は密度である。 μ とX線のエネルギー E は、特に吸収端が無い場合、

$$\mu = kE^{-3} \quad (3-26)$$

の関係に近似されることが、理論的・実験的に証明されている¹⁸⁾。 k は物質に特有の係数である。この式より、ある物質を通過するX線の低エネルギー領域は吸収されやすく、結果として、AlのX線吸収板がハイパスフィルターの役割を果たすことが分かる。Fig.3-13 (a) に入射白色X線と1.5mm厚のAlフィルターを通過したX線のスペクトルを示す。両プロファイルから、透過X線の低エネルギー領域は強度に吸収され、高エネルギー領域は、入射X線強度が近づくことが分かる。さらに、透過X線プロファイルを入射X線で割った透過率とその理論値をFig.3-13 (b) に示すが、両者とも非常に良く一致している。

3.4.4 測定法

エネルギー分散型反射率測定では、エネルギーの増加とともにX線反射率が指数関数的に減少するため、一回の測定では、5~50keVのエネルギー領域にわたる反射率の全データを得ることは出来ない。そのため、今回は低エネルギー領域 (5~20keV) の測定と高エネルギー領域 (20~50keV) の測定を別個に行っている。低エネルギー領域に於いては、フィルターを通さない白色X線を用いて、反射率測定を行っている。高エネルギー領域に於いては、SSDに高輝度のX線を入射できないため、Alフィルターにより低エネルギー領域はカットした白色X線を用いて測定を行った。このため、高エネルギー

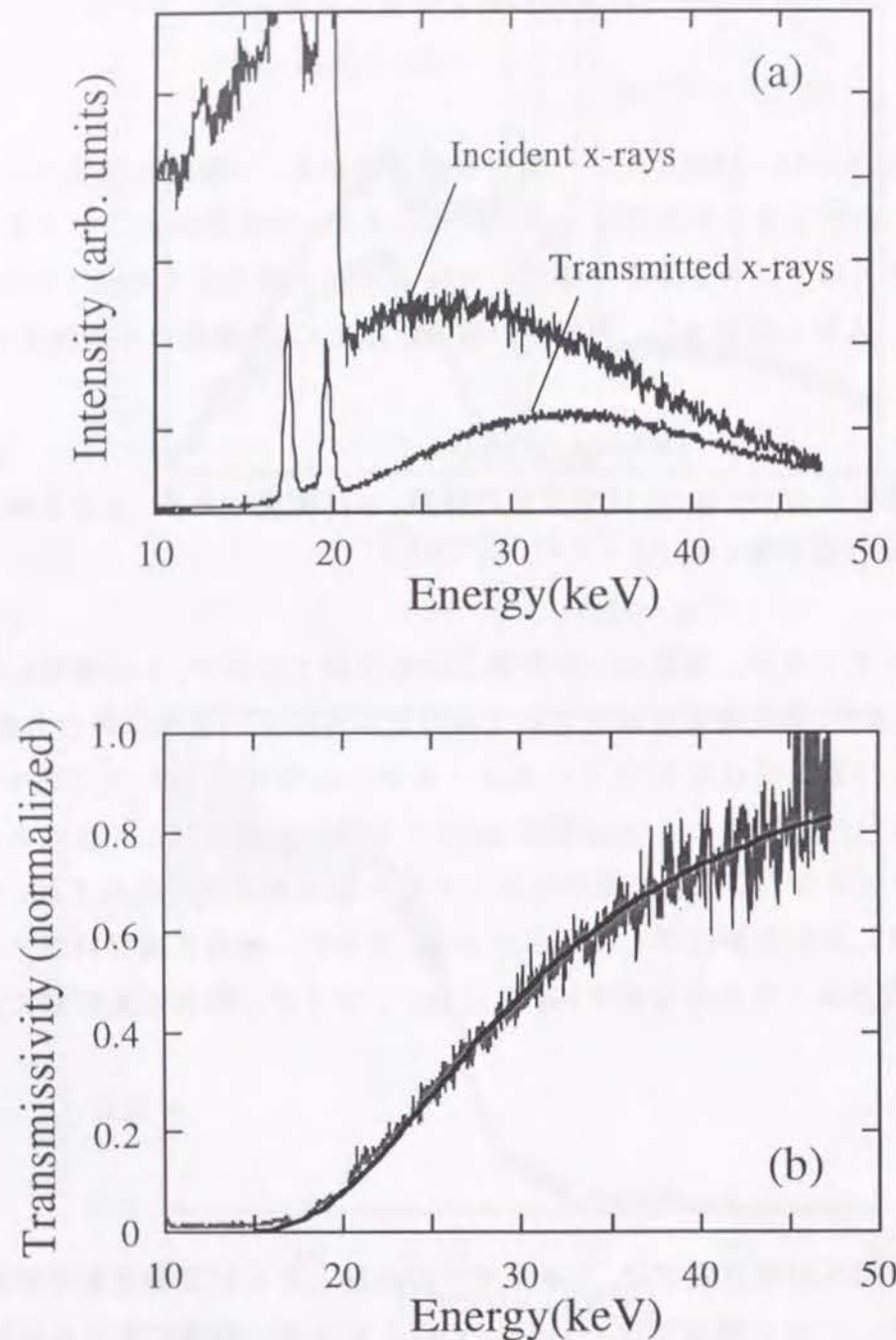


Fig.3-13 ハイパスフィルターの特性；入射および透過X線プロファイル(a)と透過率プロファイル (b)

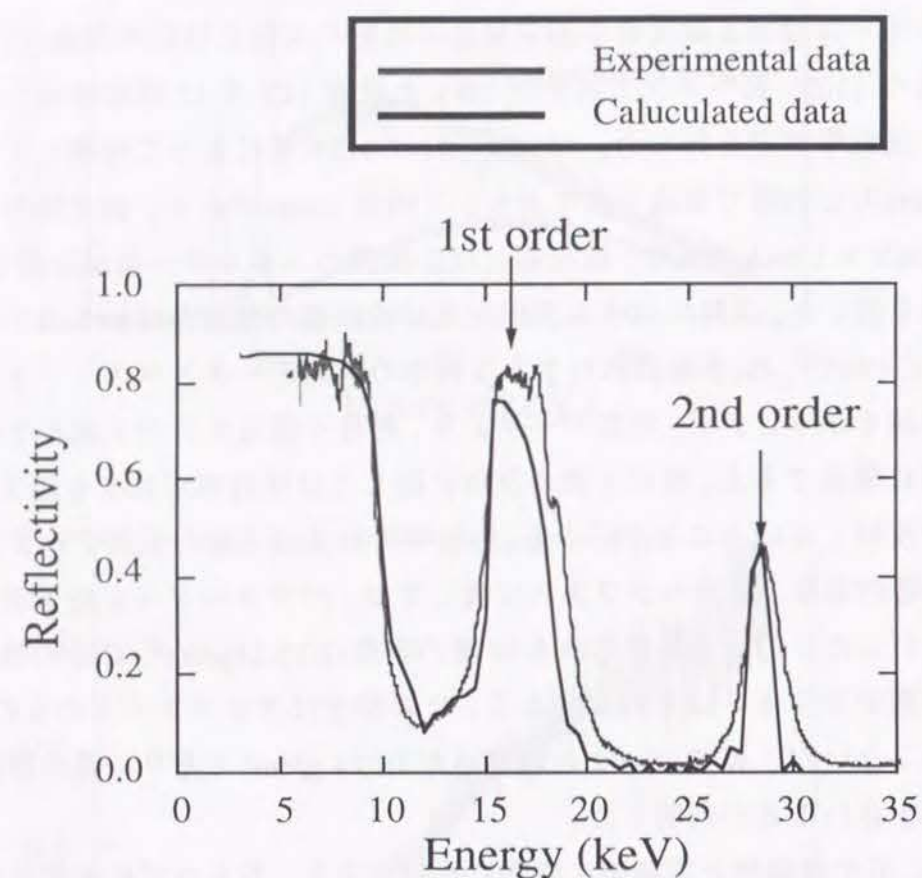
領域の反射率を感度良く検出することが出来る。実際の反射率は、Fig.3-12 (b) に示すように、反射X線プロファイルを入射X線プロファイルで割ったものを用いるため、入射X線の測定を行う必要がある。今回は極微少なピンホールスリットを作製し、それを通過させた入射X線をSSDにより検出した。

3.4.5 (W/C)₁₂/Si 多層膜のX線反射率測定

本エネルギー分散型X線反射率測定装置の性能の実証と特性の評価を行うため、試料に、Si基板の(100)面へタングステン(W)と炭素(C)を12周期積層した(W/C)₁₂/Siを選定し、反射率測定を行った。(W/C)₁₂/SiはMBE法によって作製しており、6nmのWの層、4nmのCの層で構成されており、1周期10nmである。測定時の入射白色X線の出力は50kV×10mAであり、検出器には広範囲のエネルギー領域を測定できるGeタイプのSSDを用いた。試料に対する入射角及び検出器の視射角は $\phi=\theta=0.27^\circ$ に固定した。

Fig.3-14に(W/C)₁₂/Si多層膜に対する反射率の実測データとベストフィットした反射率の理論曲線を示す。まず、実測データより、超格子構造からの1次と2次のブラッグ反射が明瞭に確認できる。特に1次の反射に関しては反射率が80%を越え、非常に高効率にX線を反射していることが分かる。反射率の計算は上記の試料データを基に行ったが、各々の層の密度、界面のラフネスに関しては、パラメーターを若干調整し、実測値との比較を行った。これより得られるW層の密度は15.24g/cm³、C層の密度は2.3g/cm³であり、界面のラフネスは0.5nmである。Cの密度はグラファイトのもの(2.26g/cm³)と殆ど変わらないが、Wのバルクの密度値が19.24 g/cm³であり、膜の密度はこの値に比べかなり小さいことが判明した。

Fig.3-14に示す理論値と実測値を厳密に比較すると、若干のずれが存在することが分かる。一次のブラッグ反射に関しては、そのピークの頂上が平らであり、2本のピークにより構成されているように見える。一方、2次のピークにはそのようなものは観測されない。これは、反射率測定が完全な対称反射の条件下で行われておらず、入射角 ϕ と視射角 θ が僅かにずれているために生じたと示唆される。このような非対称反射条件下での反射X線は面内方向の界面状態の情報も含むと考えられ、非対称反射率測定が簡便に行えるエネルギー分散型反射率測定は将来的に有望な手法である。また、1次及び2次のブラッグ反射ピークに関して、実測値の幅が計算値の幅より大きい傾向にあるが、これは入射及び受光スリットの分解能が悪いためと考えられ、将来的に改善すべき点である。

Fig.3-14 (W/C)₁₂/Si の X 線反射率の実測値と計算値

- 1) L. G. Parratt : Phys. Rev., **95** (1954) 359.
- 2) B. L. Henke : At. Data Nucl. Data Tables, **27** (1982) 1.
- 3) S. Aoki : Adv. X-Ray Chem. Anal. Jpn., **16** (1985) 209.
- 4) M. -R. Lefever and M. Montel : C. R. Acad. Sci. B, **273** (1971) 329.
- 5) T. Horiuchi, K. Fukao and K. Matsushige : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L1839.
- 6) 深町共栄 : 日本結晶学会誌, **23** (1981) 249.
- 7) 合志陽一、佐藤公隆 : " エネルギー分散型 X 線分析" (学会出版センター、1989) 第 5 章.
- 8) D. Hausermann and P. Barnes : Phase Transitions, **39** (1992) 99.
- 9) 日高昌則、新村信雄 : 日本結晶学会誌, **20** (1978) 210.
- 10) T. Fukamachi, S. Hosoya and O. Terasaki : J. Appl. Cryst., **6** (1973) 117.
- 11) 薬師寺健次 : " シリコンウェーハの全反射蛍光分析" (学位論文 (名古屋大学工学部)、1989) 第 2 章.
- 12) R. S. Becker, J. A. Golovchenko, and J. R. Patel : Phys. Rev. Lett., **50** (1983) 153.
- 13) J. M. Bloch, et al. : Phys. Rev. Lett., **54** (1985) 1039.
- 14) L. Nevot and P. Croce : Rev. Phys. Appl., **15** (1980) 761.
- 15) S. K. Sinha, E. B. Sirota and S. Garoff : Phys. Rev., **B38** (1988) 2297.
- 16) B. L. Henke, E. M. Gallikson and J. C. Davis : Atomic Data and Nuclear Data Table, **54** (1993) 181.
- 17) R. Felici : Rigaku Journal, **12** (1995) 11.
- 18) カリテイ : " X 線回折要論" (アグネ、1980) 第 1 章.



第4章

全反射面内X線回折測定による n-アルカン蒸着膜の面内構造の動的評価

4.1 緒言

従来、薄膜面内構造の観測、特にその成長過程、分子配向過程の動的評価は非常に困難であり、多くの研究者の興味の対象であった。面内X線回折 (in-plane x-ray diffraction) に関しては、ヨーロッパやアメリカでシンクロトロン放射光を用いたラングミュアプロジェクト (LB) 膜の面内構造の観測が試みられているが、MBE、蒸着等のドライプロセス法を用いて作製した有機膜に対しては行われていない。そこで、真空蒸着装置を組み込んだ "エネルギー分散型全反射面内X線回折装置" の試作を行い、その蒸着用試験試料として直鎖状有機分子トリトリアコンタン (tri-triacontane; $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$) を対象物質に、温度変化および蒸着時に於ける超薄膜の結晶構造・分子配向の評価を行った。

$n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ は、本来絶縁性・無極性の分子であり、光・電子機能の期待される材料ではないが、以下の事項を理由に本物質を選定し、実験に用いた。

- (1) 一般的に有機分子は結晶性の低いものが多いが、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ は結晶性が非常に良い。また、バルクの結晶構造、相転移温度等が詳細に調べられており、薄膜試料から得られる回折X線の指数付け、分子の相転移挙動の評価が容易に行える。
- (2) 種々の基板及び作製条件に対する、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子の配向状態が調査されており、面内X線観測により得られる反射の予測が可能である。特に、 SiO_2 ガラス基板を用いた場合、基板温度が低温ほど平行配向 (lateral orientation) しやすく、高温ほど垂直配向 (normal orientation) しやすことが報告されている。
- (3) $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子自体は基本的な材料であるが、目的とする機能を持つ置換基を導入することで、多種の機能を有する材料に変わる可能性がある。特に、近年これら長鎖有機分子の自己組織化 (self-assemble) を利用した単分子膜の配向制御が注目されており、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 超薄膜に対する結晶構造・分子配向の基礎研究から、機能性を有するアルカン誘導体の高配向性有機超薄膜作製に対する基礎的な指針が得られると考えられる。

$n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜を用いた本測定は、面内タイプX線回折計を用いた最初の研究であり、その基本性能・有用性を証明することを念頭において実験を進めた。また、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜に関しては、融点以下の熱処理によって極めて高度に再配向することが知られている。しかしながら、現在まではX線回折による積層構造観測が主な評価法であったため、

再配向過程における分子の状態を十分評価するには不十分であった。本研究では、この分子再配向のメカニズムを追求することを目的として、大気圧の条件下で、温度変化に対する分子の挙動を積層及び面内構造観測により評価した。また、この再配向挙動には大気中のガスが影響している可能性がある。そこで、高真空下での熱処理におけるX線回折の測定も行い、分子の挙動に対するガスの効果を調べた。さらに、分子-基板、分子-分子相互作用に対する新たな知見を得るために、本面内タイプX線回折装置の特徴を最も活かした、蒸着時に於ける "その場" X線回折測定を行い、薄膜成長時の結晶構造・分子配向の変化を評価した。

4.2 試料

本研究では試料として東京化成工業株式会社製のトリトリアコンタン($n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 、純度95%)を用いた。 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ は、Fig.4-1に示すような、CとHのみからなる最も単純な直鎖状分子で、原試料は白色粉末状である。蒸着時にはそれを精製することなくそのまま蒸発源内で溶融し、蒸着を行った。

Fig.4-1には $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ のバルクの相転移温度が分かる示差熱走査熱量計(DSC)の結果を示す。また、Fig.4-2にはそれぞれの相における結晶、分子コンフォーメーションの模式図、及びそれぞれの相に於ける結晶構造と格子定数を示す^{1,3)}。これより室温から融点(71.8°C)までの間に、A、B、C、Dと4つの固相が存在することが分かる。この中でB相は試料が高純度である時のみ現れる相であり、今回用いた試料では出現しない。また、D相は通常回転相(rotator phase)と呼ばれる状態であり、分子が長鎖方向を軸に回転している直鎖状分子特有の相である。

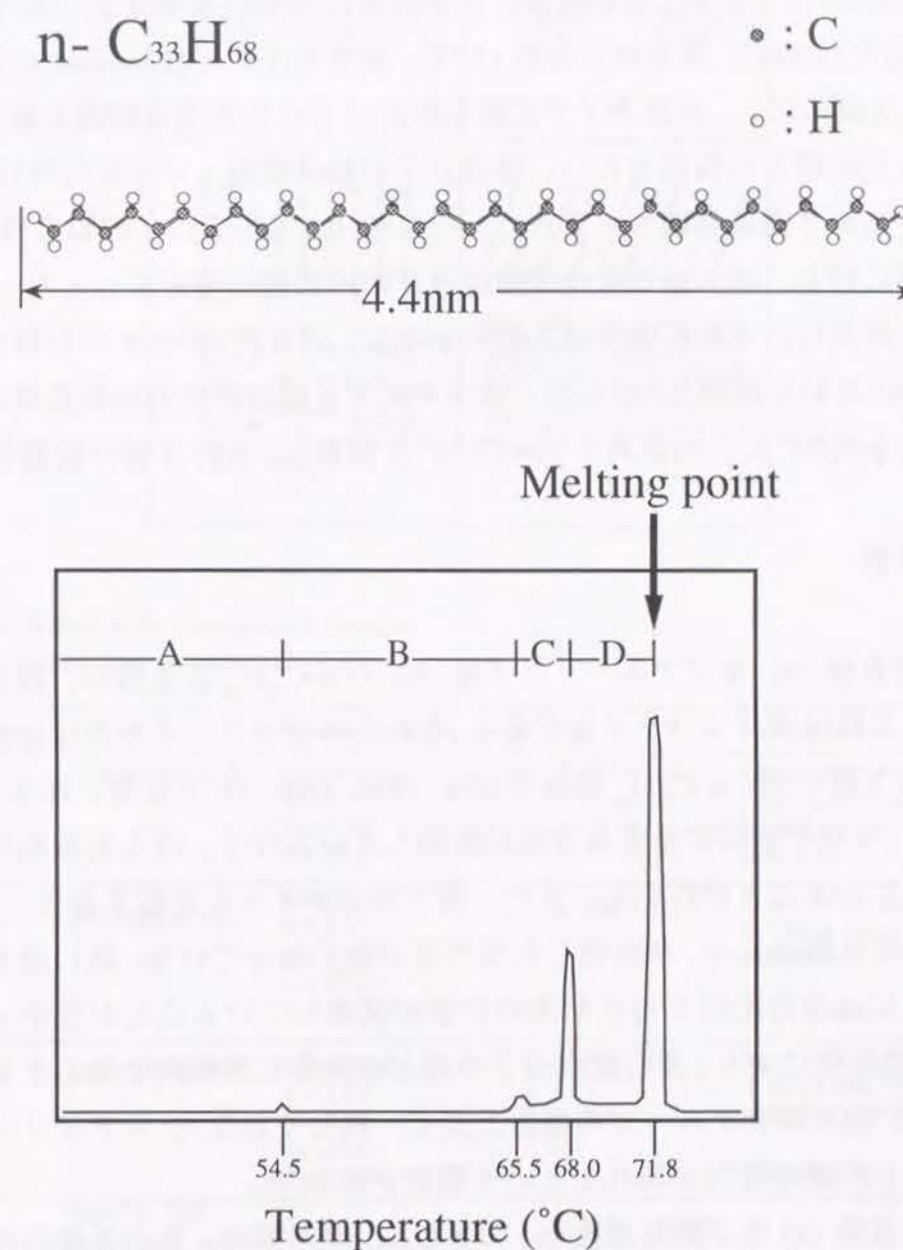


Fig.4-1 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ の分子構造とDSC測定

4.3 n-C₃₃H₆₈ 蒸着膜の構造及び分子配向

4.3.1 実験方法

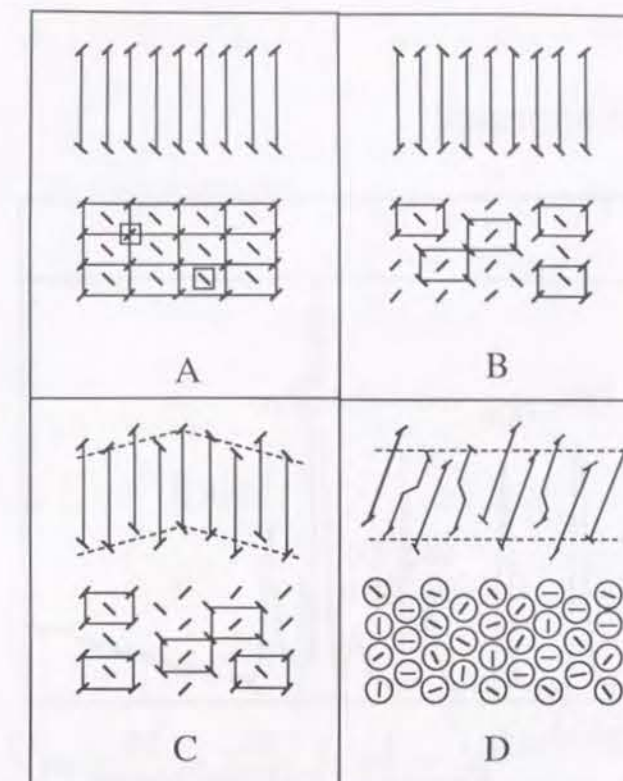
平均膜厚約 100nm の n-C₃₃H₆₈ 蒸着膜は、光学研磨した SiO₂ 基板上に、真空度 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa、基板温度約 30℃、蒸着源温度約 130℃、蒸着速度約 0.023nm/sec の条件下で作製した。蒸着直後膜に対し、垂直タイプ X 線回折計による積層構造観測と面内タイプ X 線回折計による面内構造の観測を行い、薄膜分子の結晶構造・分子配向評価を行った。さらに、アニーリング効果を観測するため、空气中 (大気圧下) で 65℃ の熱処理を約 6 時間行った試料に対し、同じ回折条件で積層及び面内構造の測定を行った。

垂直タイプ X 線回折計の回折条件は入射角 $\phi=2.5^\circ$ 、回折角 $2\theta=5.0^\circ$ の対称反射下で行い、n-C₃₃H₆₈ の 00l 反射を観測した。一方、面内タイプ X 線回折計の回折条件は入射角を全反射条件下の $\phi=0.08^\circ$ に、回折角を $2\theta=13.25^\circ$ に調整し、hk0 反射の観測を行った。

4.3.2 結果と考察

Fig.4-3 は蒸着直後 (a) 及びアニーリング後 (b) の n-C₃₃H₆₈ 蒸着膜の、積層構造観測により得られた X 線回折プロファイルである。これらのプロファイルには X 線源からの MoK α 、K β 特性 X 線その他、n-C₃₃H₆₈ 結晶の 004、006、008、0010 反射、即ち 00l 反射が観測されており、c 軸が基板に垂直な方向に配向している分子、即ち垂直配向の分子が薄膜内に存在していることがわかる。また、両プロファイルを比較すると、これら 00l 反射強度が蒸着直後膜に比べ、熱処理した膜の方が強くなっている。既に過去の研究から、蒸着直後膜には平行配向と垂直配向の分子が混在していることが分かっているが^{4,5)}、この現象は熱処理により、平行配向分子の殆どが垂直に再配向することを示している。この結果は、他の研究グループの報告と良く一致しており⁶⁾、ステアリン酸等の他の直鎖状分子でも同様の傾向が現れるという報告がある^{7,8)}。

Fig.4-4 は蒸着直後 (a) 及び熱処理後 (b) の n-C₃₃H₆₈ 蒸着膜の、面内 X 線回折プロファイルであり、MoK α 、K β 特性 X 線その他、n-C₃₃H₆₈ 結晶の 110、200 反射が検出されている。両プロファイルの比較から、110 反射と 200 反射の強度比が全く異なることが分かる。これらを積分強度比、 I_{200}/I_{110} 、を用いて表すと、蒸着直後膜に対しては $I_{200}/I_{110}=0.43$ で、アニーリング後膜に対しては $I_{200}/I_{110}=0.32$ となる。これらの結果から以下のような考察を行った。



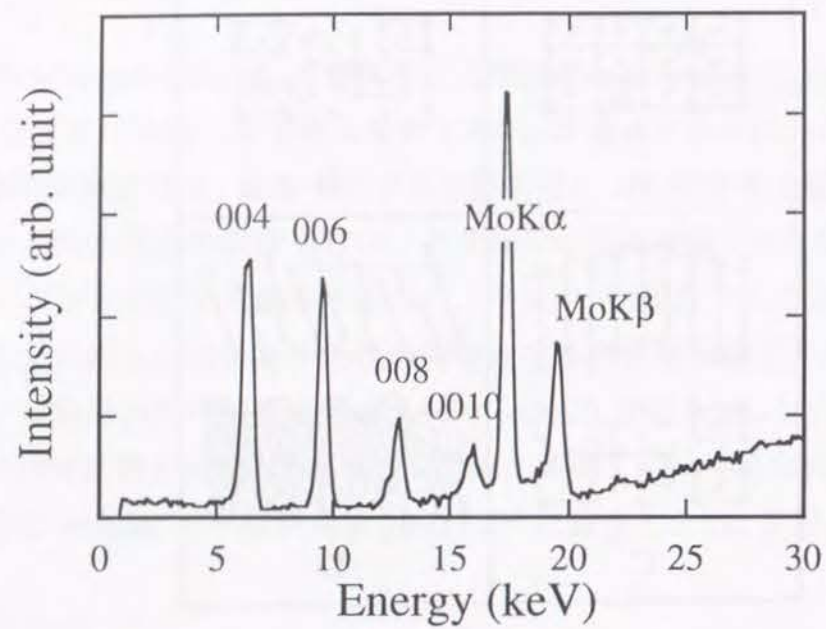
n_c : electron density in the interior of the lamellae
 ψ : angle between chain axis and surface normal

modification	subcell	crystal structure	n_c	ψ	remarks
A(25°C)	orthorhombic	monoclinic a = 7.57 b = 4.96 c = 87.65	0.341	0	space group <i>Pcam</i> layer surface parallel to (001)s plane of the sublattice
B(60°C)	orthorhombic	monoclinic a = 7.57 b = 4.96 c = 87.65 $\beta = 88.8$ or 91.2°	0.334	0	layer surface parallel to (001)s plane of the sublattice twin structure
C(66°C)	orthorhombic	monoclinic a = 7.57 b = 4.96 c = 87.65 $\beta = 88.8$ or 91.2°	0.334	18.5	layer surface parallel to (001) and (001)s planes of the sublattice twin structure
C(69°C)	nearly, but definitely not completely, hexagonal		0.318	19.5	multiple twin structure

n-C₃₃H₆₈, results of wide-angle x-ray scattering experiments

Fig.4-2 n-C₃₃H₆₈ 結晶の構造変化

(a) : as-evaporated



(b) : after annealing

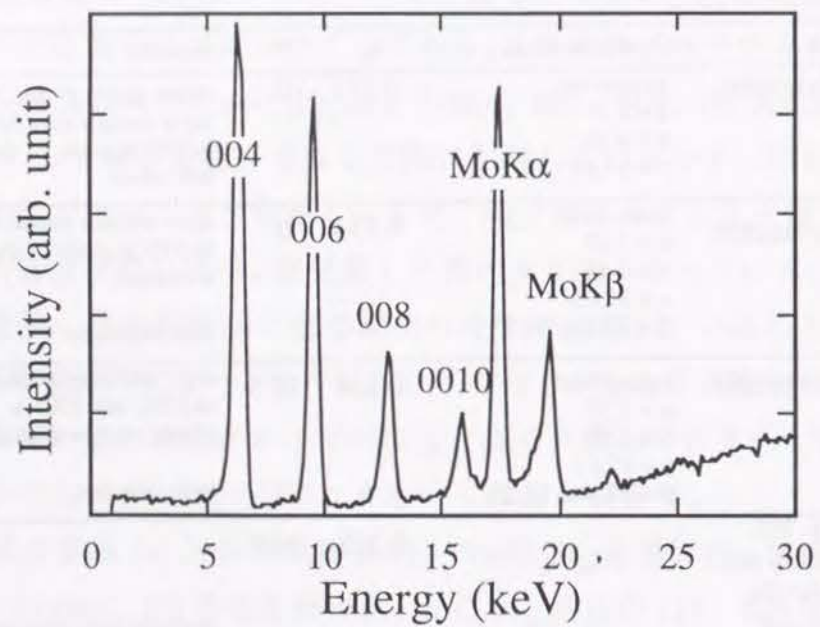
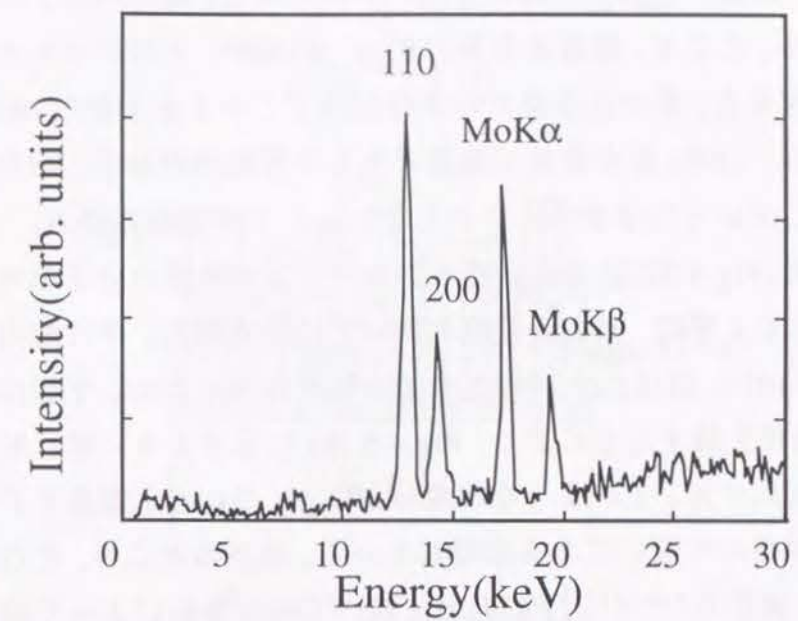


Fig.4-3 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ の蒸着膜の積層構造観測に於ける X線プロファイル

(a) : as-evaporated



(b) : after annealing

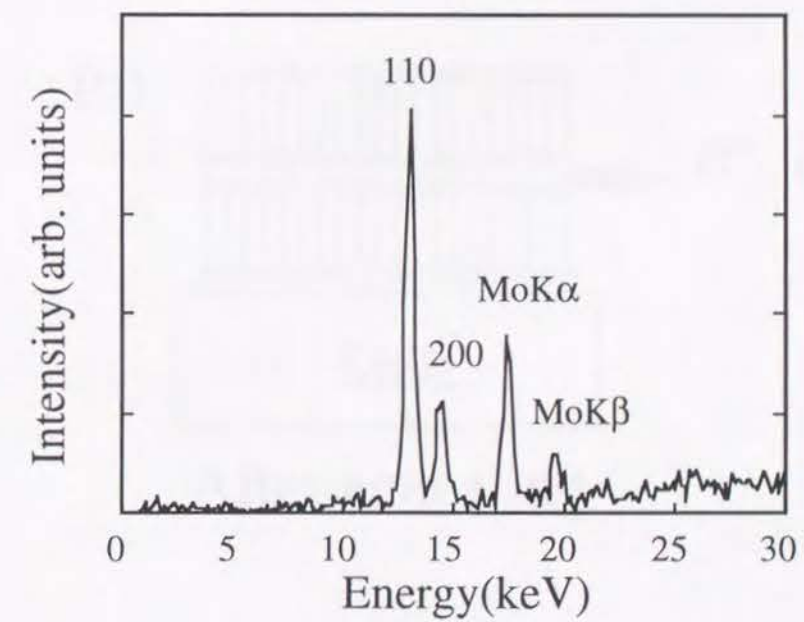


Fig.4-4 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜の面内構造観測に於ける X線プロファイル

既に述べたように、蒸着直後膜は基板面に対して平行配向と垂直配向の分子が混在しており、アニーリングした膜の殆どは垂直配向分子で構成されている。常温下での $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ の結晶構造は斜方晶であるため、垂直配向している結晶の逆格子ベクトル、 σ_{110} 、 σ_{200} は基板に平行である。基板はアモルファスであり面内方向の σ_{110} 、 σ_{200} に異方性はないため、アニーリング後膜の I_{200}/I_{110} は面内方向にランダムな、即ちパウダー回折パターン I_{200}/I_{110} に相当する。ここで、蒸着直後膜の I_{200}/I_{110} の値が、アニーリング後膜の値より大きいことを考慮すると、蒸着直後膜中の平行配向している分子から 200 反射が検出されていると考えられ、(200) 面が基板に垂直である平行配向の分子、即ち (010) 面が基板面に平行に配向している分子が多く存在していることが示唆される。

以上の考察をまとめ、Fig.4-5 に蒸着直後膜とアニーリング後膜の分子配向モデルを示した。Fig.4-5 (a) に示すように、蒸着直後膜に於いては垂直配向、平行配向分子の両者が存在し、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ の (010) 面は SiO_2 基板との強い相互作用のため、平行に配向している。それに対し、熱処理を施すことにより、Fig.4-5 (b) に示すように平行配向していた分子は殆ど垂直に再配向する。このような現象は $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ の CH_3 末端基とアモルファス SiO_2 基板の相互作用が極めて弱いことを示唆している。現在のところ、この再配向のメカニズムに関しては、奥居ら^{9,10)} が分子の回転に基づく歳差運動によって説明しているが、未解明の部分も多い。次節に於いて、蒸着膜構造の温度変化における動的な観測を行い、この再配向メカニズムに関する更なる詳しい考察を行う。

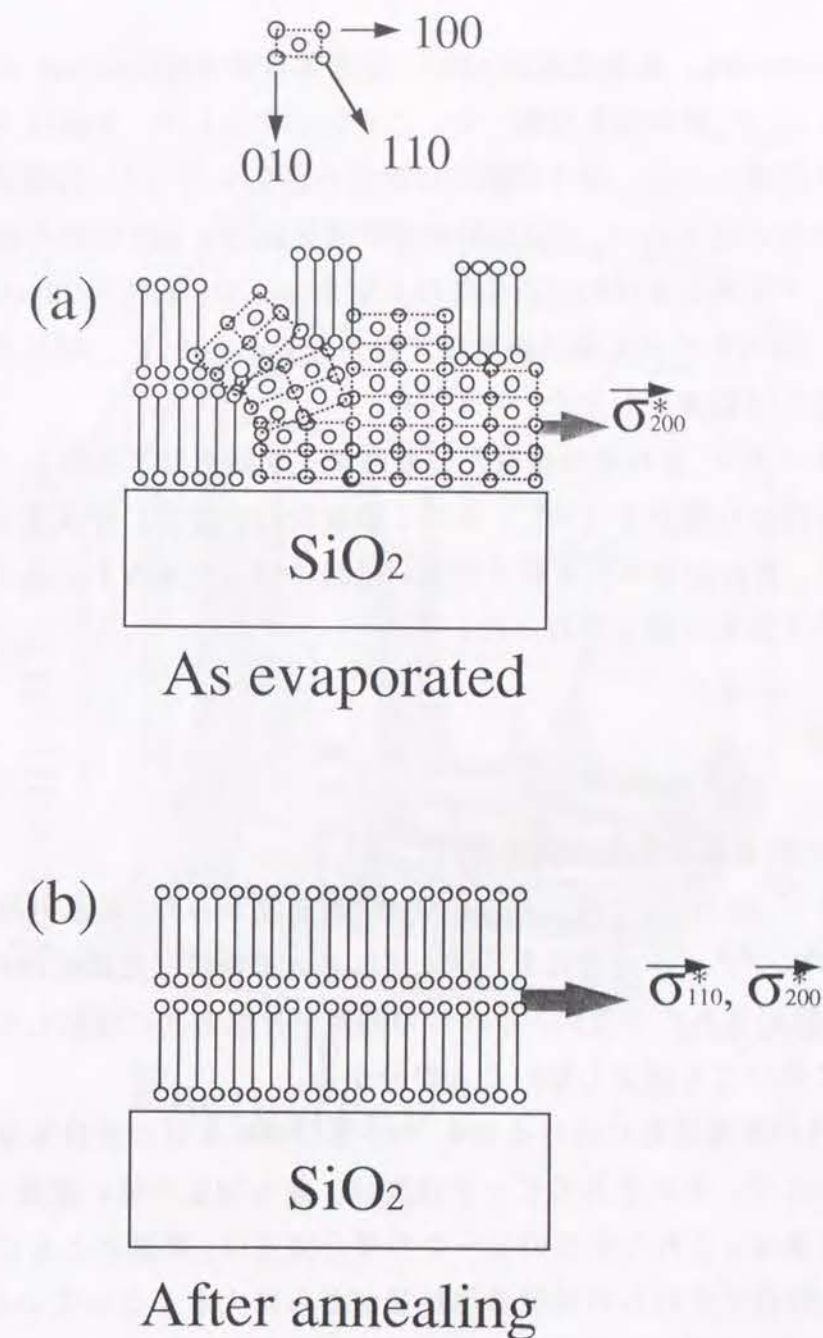


Fig.4-5 蒸着直後膜及びアニーリング後試料に於ける $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 膜の配向モデル

4.4 熱処理による分子再配向過程の分子配向の動的評価

4.4.1 実験方法

真空度 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa、基板温度約 28°C 、蒸着速度約 0.022nm/sec の条件下で平均膜厚が 100nm の $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜を作製した。この試料に対して、大気圧下で試料の昇温とX線回折測定を同時に行い、分子再配向の動的な評価を行った。X線回折装置は、垂直及び面内タイプの両者を用い、001反射の積層構造観測と $hk0$ 反射の面内構造観測を行った。垂直タイプX線回折計の回折条件は入射角 $\phi=2.5^\circ$ 、回折角 $2\theta=5.0^\circ$ の対称反射下で行い、一方、面内タイプX線回折計は入射角を $\phi=0.08^\circ$ に、回折角を $2\theta=13.3^\circ$ の全反射回折条件下で観測を行った。

試料のアニーリングは、それぞれ垂直及び面内タイプ回折計に設置してある試料加熱装置を用いて、室温から融点下 (70°C) まで7時間かけ直線的に昇温させ、X線回折測定を行った。また、アニーリングを終えた後、室温に戻してから1日以上立った試料に対しても、同様のX線回折測定を行った。

4.4.2 結果と考察

(積層構造観測に於ける反射強度の温度変化)

Fig.4-6に垂直タイプ回折計で得られた $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜からの、昇温過程とアニーリング後のX線回折プロファイルの変化を示す。プロファイルには垂直配向の $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 結晶からの001反射が検出されているが、それらの強度が昇温と共に増加しており、アニーリング後の試料に於いても減少しないことが分かる。

Fig.4-7に、試料の昇温過程に於ける004、006及び008反射の積分強度の詳細な温度依存性を示す。ここで、それぞれのピーク強度は、最も強度の強い温度 (64°C) の積分強度で規格化してある。これら全てのピークの積分強度は、昇温とともに同じように増加しており、 50°C 付近でそれらの強度の増加量がさらに大きくなっている。積分強度は垂直配向している分子の量に比例していると仮定できるため、この結果から、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子の再配向挙動が 50°C を越すことにより、さらに激しくなることが示唆される。

64°C 以上の領域では、001反射の積分強度は減少しており、特に高次の反射に於いて、この減少の度合いが大きいことが分かる。 64°C 付近にはバルク試料に於いてのB相からC相への相転移点があり、 64°C での積分強度の劇的な変化はこの相転移現象が関与していると考えられる。 64°C 以下ではc軸方向の熱的分子振動は小さく、反射強度に殆ど影

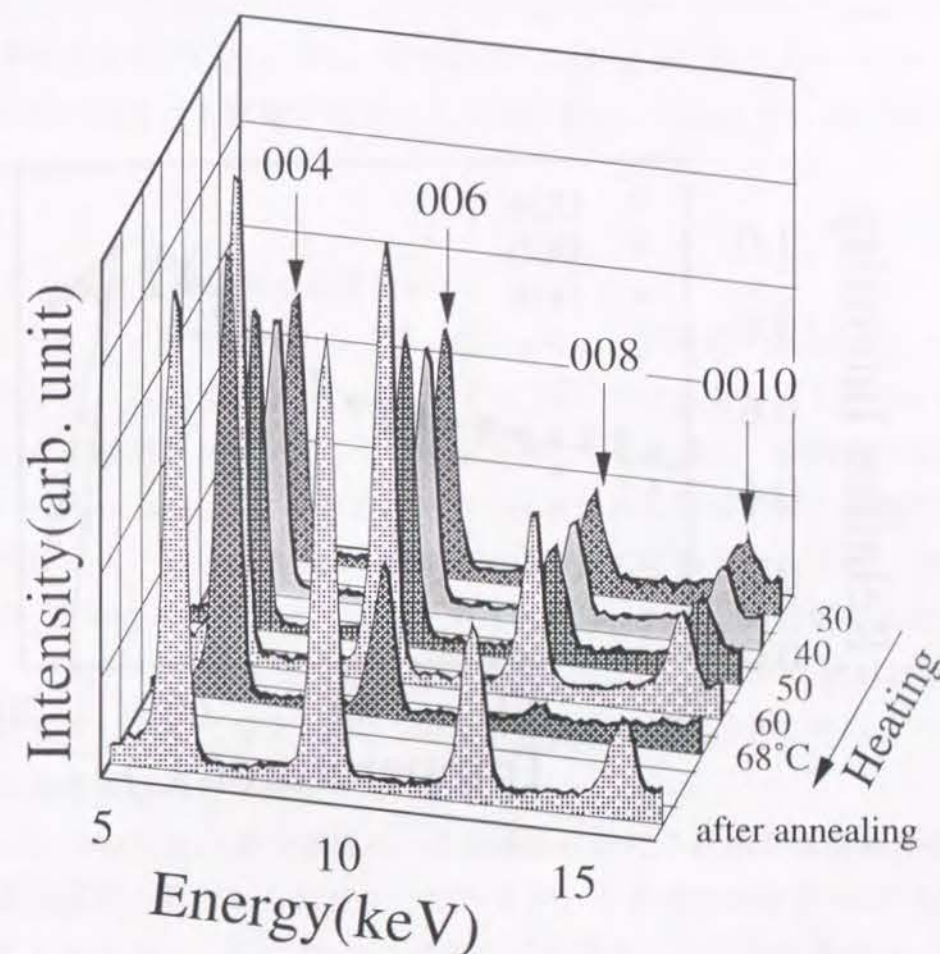


Fig.4-6 積層構造観測に於ける $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜のX線プロファイルの温度依存性 (大気圧下)

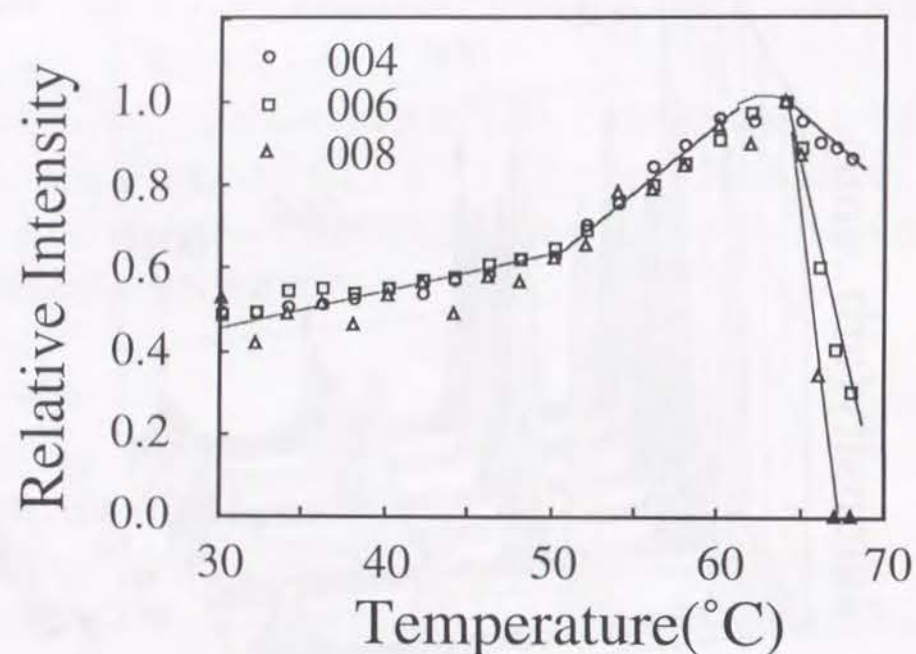


Fig.4-7 001 反射積分強度の温度依存性 (大気圧下)

響を与えないが、64°C以上では熱振動が反射強度に対し、無視できないほどに大きい。このため、Debye-Waller 因子 M 、

$$M = \text{Exp}\left(-16\pi^2 u^2 \frac{(\sin\theta)^2}{\lambda}\right) \quad (5-1)$$

$$(I = I_0 \cdot M)$$

が反射強度に関与し、熱による振動が昇温とともに大きくなるほど回折強度は減少する¹¹⁾。ここで、 u は原子の反射面に垂直な方向への変位の2乗の平均値である。また、この式からエネルギー分散方式に於いては、波長の短い回折X線、即ちプロファイルの高エネルギー部分の回折強度ほど影響されやすいことが分かる。このため、001の高次の反射強度ほど急激に減少する。

(面内構造観測に於ける反射強度の温度変化)

Fig.4-8に、面内タイプ回折計によって得られた $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜のX線回折プロファイルの温度変化を示す。このX線プロファイルには110、200反射、そして $\text{Mo K}\alpha$ と $\text{K}\beta$ 特性X線のピークが観測されている。この検出された特性X線は、空気及び試料からの弾性散乱 (elastic scatterings) によるものであり、試料温度によって特に強度が変動することは無い。プロファイルにある110、200反射は前節で考察したように、垂直及び平行配向の $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子から検出されていると考えられる。110、200反射の強度は昇温とともに減少し、アニーリング後に再び強度が増加している。バルク試料に関しては、64°C以下の温度変化に対して殆ど110と200反射の強度は変化せず、そのような反射強度の温度変化は蒸着膜に特有であると考えられる。

Fig.4-9に、110、200反射の積分強度の、昇温過程に於ける詳細な温度依存性を示す。両者の積分強度は温度上昇とともに減少しているが、その減少率が約50°Cを境に大きくなっていることが分かる。既にFig.4-7で示しているが、この温度域では、積層構造観測に於ける001反射積分強度の増加率も上昇している。結果、この現象には平行から垂直への分子再配向挙動が反映していると考えられる。

この実験を行う前は、これらの積分強度は再配向によって減少せず、逆に増加すると予測していた。その理由はFig.4-5に示すように、垂直配向に於ける $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 結晶の(110)と(200)面は基板面に垂直であり、面内タイプ回折計によって110、200反射は本来強く検出されるべきだからである。そこで、この結果は、垂直配向している $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子の振動状態が、全くバルク試料と異なるために生じたと仮定した。以下にその詳しい $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜分子のパッキング状態を説明する。

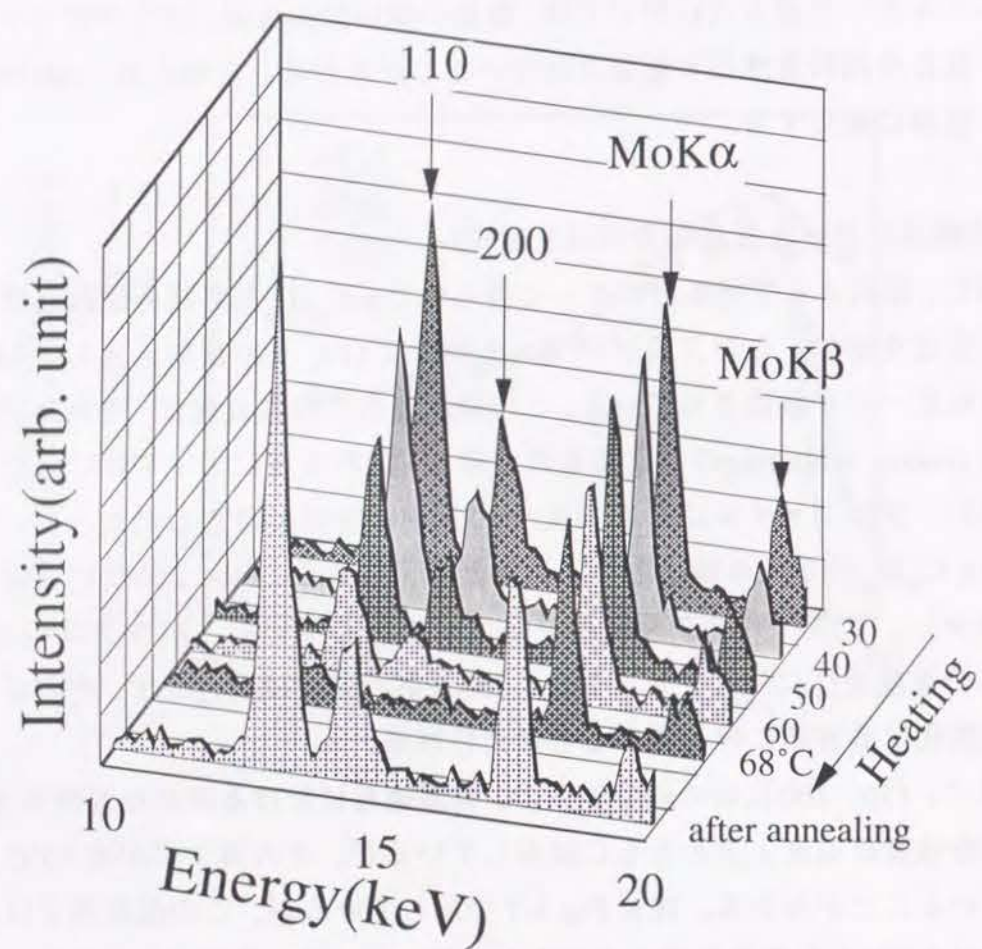


Fig.4-8 面内構造観測に於ける $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜の X線プロファイルの温度変化 (大気圧下)

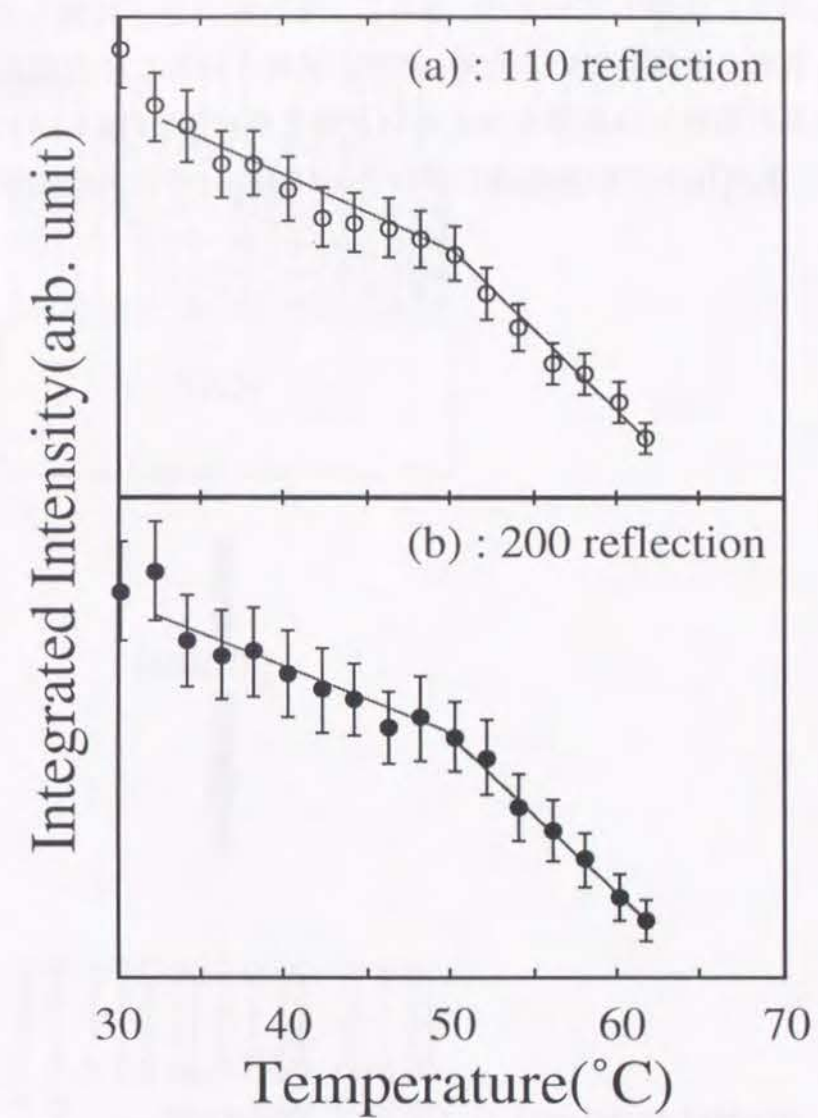


Fig.4-9 110、200 反射積分強度の温度依存性 (大気圧下)

$n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子の層構造 (ラメラ構造 ; lamellae structure) は規則的に配列しており、 64°C 以下に於いて c 軸方向の分子振動は極めて制限される。一方、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子の側面方向 (a 、 b 軸方向) のパッキングはかなり不規則、緩やかであり、 a 、 b 軸方向の熱振動がバルクに比べ、かなり大きい状態にある。その結果、110 と 200 反射の積分強度が、昇温とともに減少すると考えられる。この状態は液晶のス멕チック相 (smectic phase) の分子配列状態と非常に酷似している¹²⁾。さらに、平行配向分子に関しては、比較的強い相互作用で SiO_2 基板と吸着しているため、バルク試料と同様に平行配向分子の熱振動は弱く、110、200 反射強度には影響を与えないと考えられる。Fig.4-10 に、これらの考察を基に導出した、大気圧下での熱処理に於ける $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子の再配向挙動のモデル図を示す。

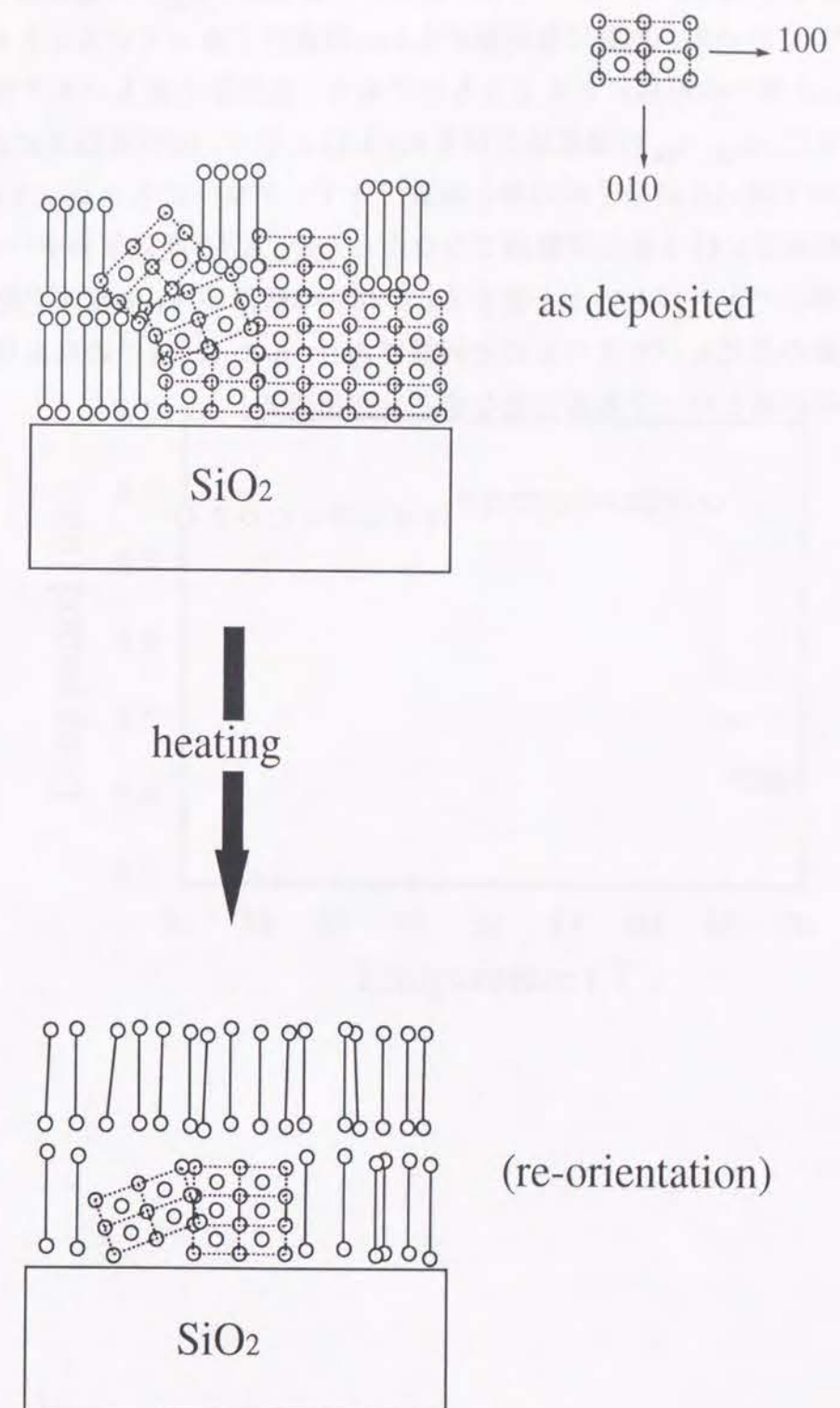


Fig.4-10 大気圧下での熱処理による分子再配向のモデル

(格子面間隔の温度依存性)

X線プロファイルのピーク的位置から、正確な格子面間隔、 d_{hkl} 、が計算される。まず、(004) 格子面間隔から計算されるc軸方向の長周期、 d_{001} 、の温度依存性をFig.4-11に示す。64°Cに於いて、急激に長周期が0.4nm程度短くなっていることが分かる。これは、B相からC相への転移にともなうものであり、長周期の値もバルク試料の値と良く一致する。次に、 d_{110} 、 d_{200} の温度依存性をFig.4-12に示す。62°C度以上に於いては、ピーク強度が極めて弱いため格子面間隔を計算できず、グラフにもプロットはしていない。そのため、相転移に伴う変化は観測できなかったが、62°C度以下のデータに関しては、長周期と同様にバルクのものと同じである。これらの結果から、温度変化時に於けるこれら格子面間隔の変化もバルクのものと同様であり、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子の結晶構造及び相転移挙動は通常の結晶と同一であると見なすことが出来る。

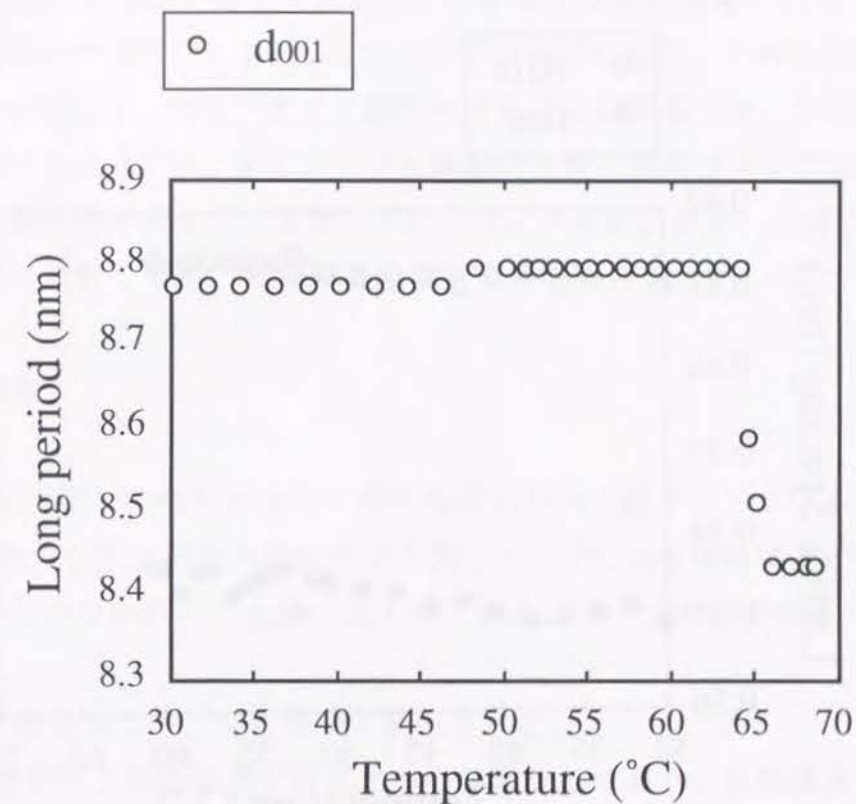


Fig.4-11 (001) 格子面間隔の温度依存性 (大気圧下)

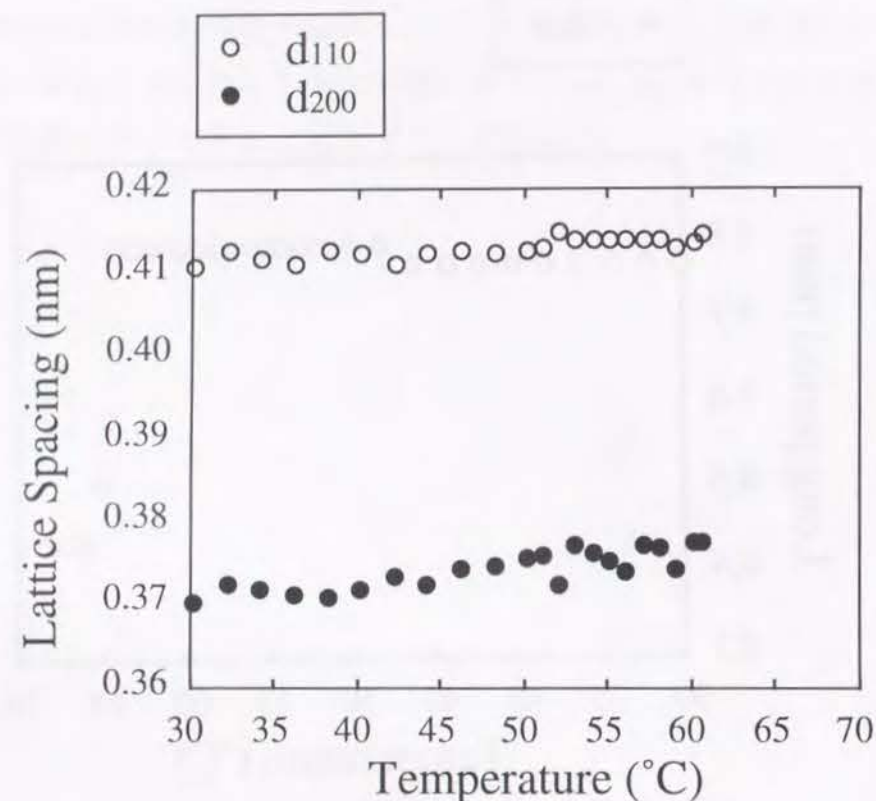


Fig.4-12 (110)、(200) 格子面間隔の温度依存性 (大気圧下)

4.5. 真空中での熱処理による超薄膜分子の昇華

4.5.1 実験方法

蒸着膜試料は、面内タイプX線回折装置に組み込んである真空蒸着装置を用いて、 SiO_2 基板上に真空度 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{Pa}$ 、基板温度約 30°C 、蒸着速度約 0.020nm/sec の条件下で平均膜厚が 100nm の薄膜を作製した。作製した試料はそのまま真空を破らずに、面内タイプX線回折計を用いて測定を行った。回折条件は入射角 $\phi = 0.08^\circ$ 、回折角 $2\theta = 13.3^\circ$ である。試料のアニーリングは、面内タイプ回折計に設置してある試料加熱装置を用いて、室温から融点下 (70°C) まで7時間かけ直線的に昇温させ、その間X回折測定を行った。本測定に於いては、垂直タイプX線回折装置に高真空セルが無いいため、蒸着膜の面内構造観測のみを行った。また、アニーリングを終えた後、室温に戻してから1日以上立った試料に対しても、同様のX線回折測定を行った。

4.5.2 結果と考察

Fig.4-13 に、真空中での熱処理過程と熱処理後の面内X線プロファイルの温度変化を示す。一見、前節の大気圧下での測定結果と同じく、110、200 反射強度が昇温とともに減少していることが分かる。しかし、以下の点が大気圧下での測定結果と異なる。

- (1) 熱処理後の膜に対して、回折が全く検出されない。
- (2) $\text{MoK}\alpha$ 、 $\text{K}\beta$ 特性X線の強度が昇温とともに減少しており、熱処理後もその強度は復活しない。

このことは、空気ガスの存在が、熱処理に対する分子の挙動に何らかの影響を及ぼしていることを意味する。

さらに、詳しい考察を行うために、Fig.4-14 に、 $\text{MoK}\alpha$ 線 (a) 及び 110 (b)、200 (c) 回折積分強度の昇温時の変化を示す。まず、注目すべき点は $\text{MoK}\alpha$ 線の散乱強度が温度上昇と共に減少していることである。本測定は高真空下で行っており、観測される $\text{MoK}\alpha$ 線は主に薄膜と基板からのレイリー弾性散乱 (elastic Rayleigh scattering) によるものであると考えられる。X線に於けるレイリー弾性散乱の散乱断面積 (mass-scattering cross section) σ_m は次式で与えられる¹²⁾。

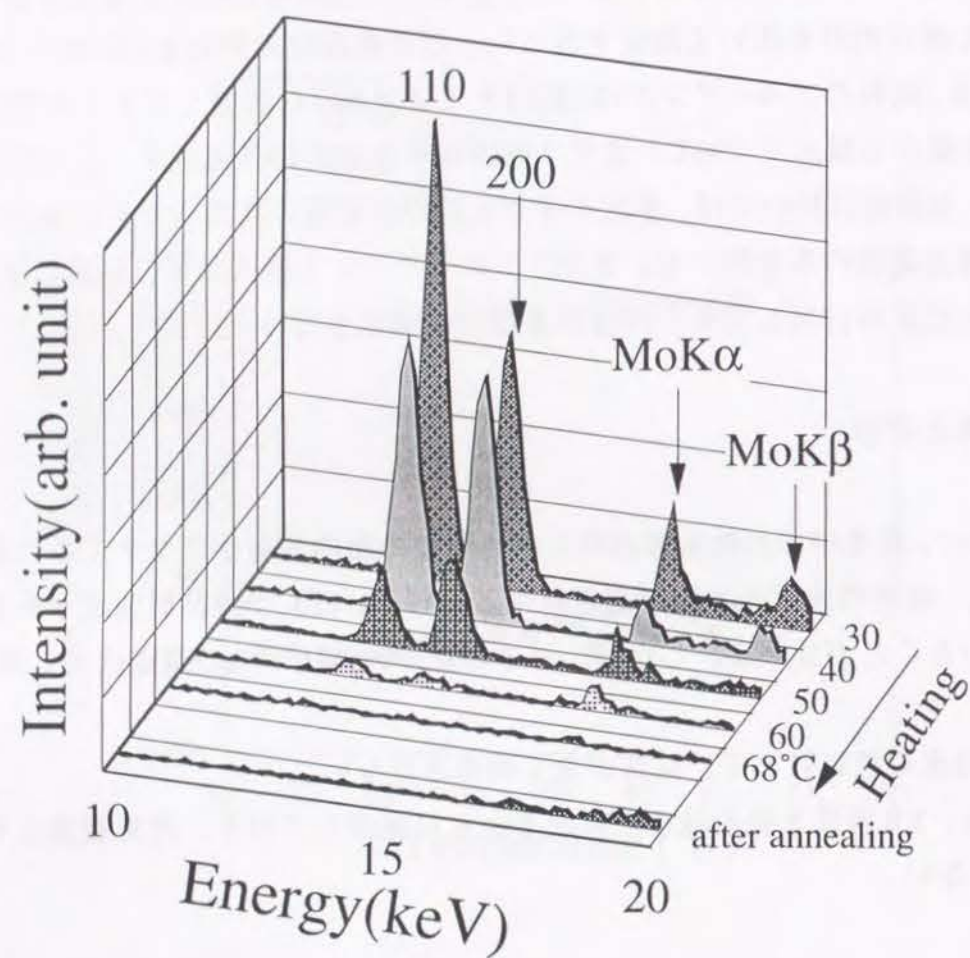


Fig.4-13 面内構造観測に於ける $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜の X線プロファイルの温度変化 (高真空下)

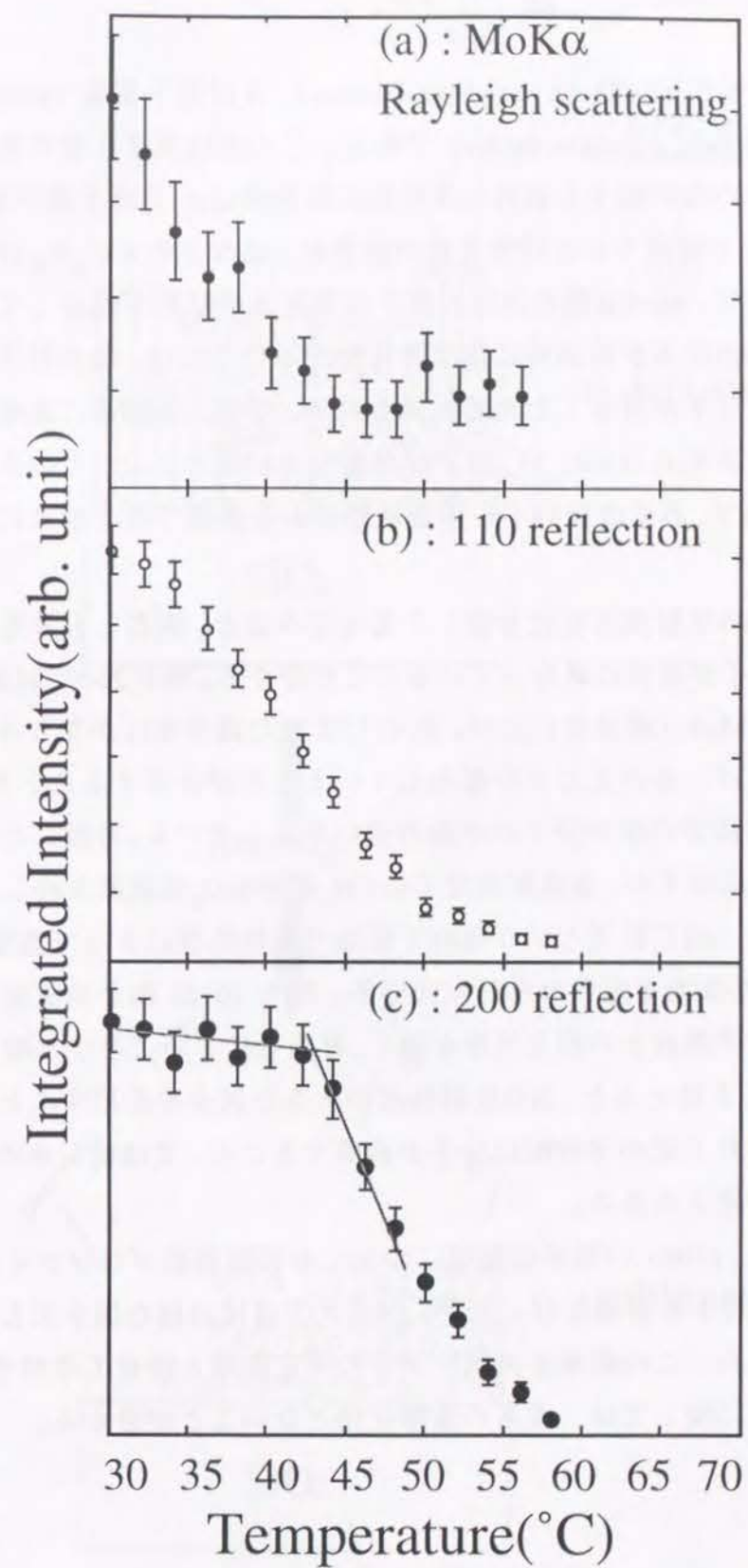


Fig.4-14 MoKα線、110、200 反射強度の温度依存性 (高真空下)

$$\sigma_m = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{N_A}{A} \cdot f \quad (4-2)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数 (Avogadro's number)、 A は原子質量 (atomic weight)、 f は原子構造因子 (atomic structure factor) である。この式は原子 1 個の散乱断面積を表しているため、原子の数が増すと試料全体の散乱断面積は σ_m と原子数の積になる。そのため、本測定に於いて観測された特性 X 線の強度は、基板上的 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子の量を反映した値となる。従って、 $\text{MoK}\alpha$ 線の強度の減少は基板上的試料が減少していることを意味しており、110、200 回折が降温時に検出されなかったことは、融点以下のアニーリングで殆どの $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子が昇華したためと思われる。実際、実験後に基板を蒸着槽から取り出してみると、表面には $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子は付着していなかった。このような現象は決してバルクでは起きず、蒸着直後の不安定な状態にある薄膜であるが故に起こり得ることと考えられる。

さらに、110、200 反射強度変化を詳しく追ってみると、両者とも昇温と共に減少しているが、変化の様子が非常に異なっていることが分かる。特に 200 反射強度に於いては、110 反射強度及び $\text{MoK}\alpha$ 線強度に比べ、約 43°C までの減少率はかなり小さい。蒸着直後の $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子には、垂直又は平行配向しているものが存在することを既に述べたが、この結果はこれら両者の配向分子の挙動の違いを示している。考察した分子脱離過程のモデルを Fig.4-15 に示すが、垂直配向分子は CH_3 基が SiO_2 基板面と接しているだけであり、吸着力が弱く、 43°C 以下という極めて低温での熱処理によって基板から脱離する。一方、(200) 面が基板面と垂直な平行配向分子、即ち (010) 面が基板面と平行に配向している分子は比較的基板との相互作用が強く、昇華しにくいことが示唆される。しかし、基板温度が約 43°C を越えると、200 反射強度が大きな減少率を示すことから、この温度を越えることにより上記の平行配向分子が昇華すること、又は何らかの構造・配向の変化が起きたことが考えられる。

さらに (110) と (200) の格子面間隔についても X 線回折プロファイルから計算を行い、熱処理効果に対する評価を行ったが、バルクとはほぼ同様な値を示し、蒸着膜特有の変化は現れなかった。この結果を大気圧下での測定結果と併せて考察すると、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ の結晶構造の変化に関しては、ガスの影響は殆どないことが分かる。

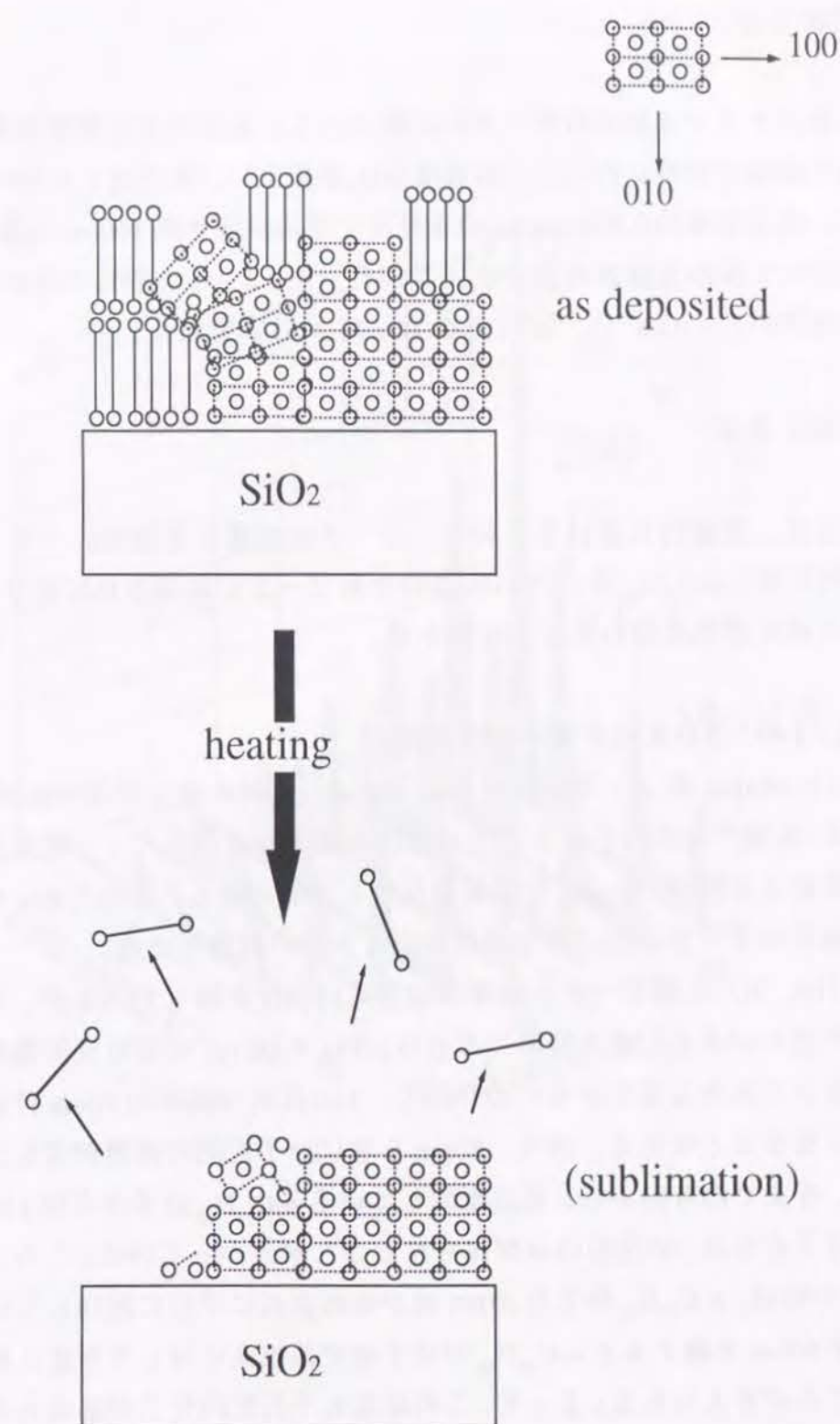


Fig.4-15 高真空下での熱処理による分子脱離のモデル

4.6. 蒸着膜構造の膜厚依存性

4.6.1 実験方法

実験は面内タイプX線回折計とそれに組み込んである高真空蒸着装置を用いて、X線回折測定と蒸着を同時に行った。蒸着は SiO_2 基板上に、真空度 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{Pa}$ 、基板温度約 30°C 、蒸着速度約 0.022nm/sec の条件下で平均膜厚が約 100nm になるまで行い、その過程に於いて面内X線回折測定を10数回行った。また、実験時の回折条件は入射角を全反射条件下の $\phi = 0.08^\circ$ に、回折角を $2\theta = 13.3^\circ$ に調整した。

4.6.2 結果と考察

Fig.4-16に、蒸着時に於けるX線プロファイルの変化を示す。プロファイルからは $\text{MoK}\alpha$ 特性X線、 $\text{n-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子の110、200反射ピークが観測されており、膜厚増加と共にそれらの強度が増していることが分かる。

($\text{MoK}\alpha$ 線、110、200反射強度の膜厚依存性)

Fig.4-17に $\text{MoK}\alpha$ 線 (a) 及び110 (b)、200 (c) 反射の強度変化の膜厚依存性を示す。 $\text{MoK}\alpha$ 線は、前節で説明したように主に薄膜と基板からのレイリー散乱によるものであり、その強度は薄膜の $\text{n-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子量を反映した値となる。そのため、 $\text{MoK}\alpha$ 線の強度は水晶振動子のデータと共に膜厚値に対する1つの指標となる。

同様に110、200反射ピークも膜厚増加と共に強度を増しているが、それぞれの傾向では若干の違いがある。最も特徴的な点は、Fig.4-16 (c) の200反射強度の傾きは測定範囲内に於いて大きな変化がないのに対し、110反射は膜厚約 50nm 付近でその傾きがより大きくなることである。即ち、 50nm を境に分子配向の状態が変化したことを示唆している。今までの考察から、垂直配向している $\text{n-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子からは110、200反射が、平行配向分子からは200反射のみが得られることが分かっている。このことから膜厚が 50nm 以下の時は、 $\text{n-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子の(010)面が基板表面に平行に配向している分子が多いが、膜厚が 50nm を越えると $\text{n-C}_{33}\text{H}_{68}$ の分子軸が基板面に対して垂直に配向した分子が増加したことが考えられる。よって、この結果も平行配向分子が基板との相互作用が強く、垂直配向分子が基板との相互作用が弱いことを示唆している。

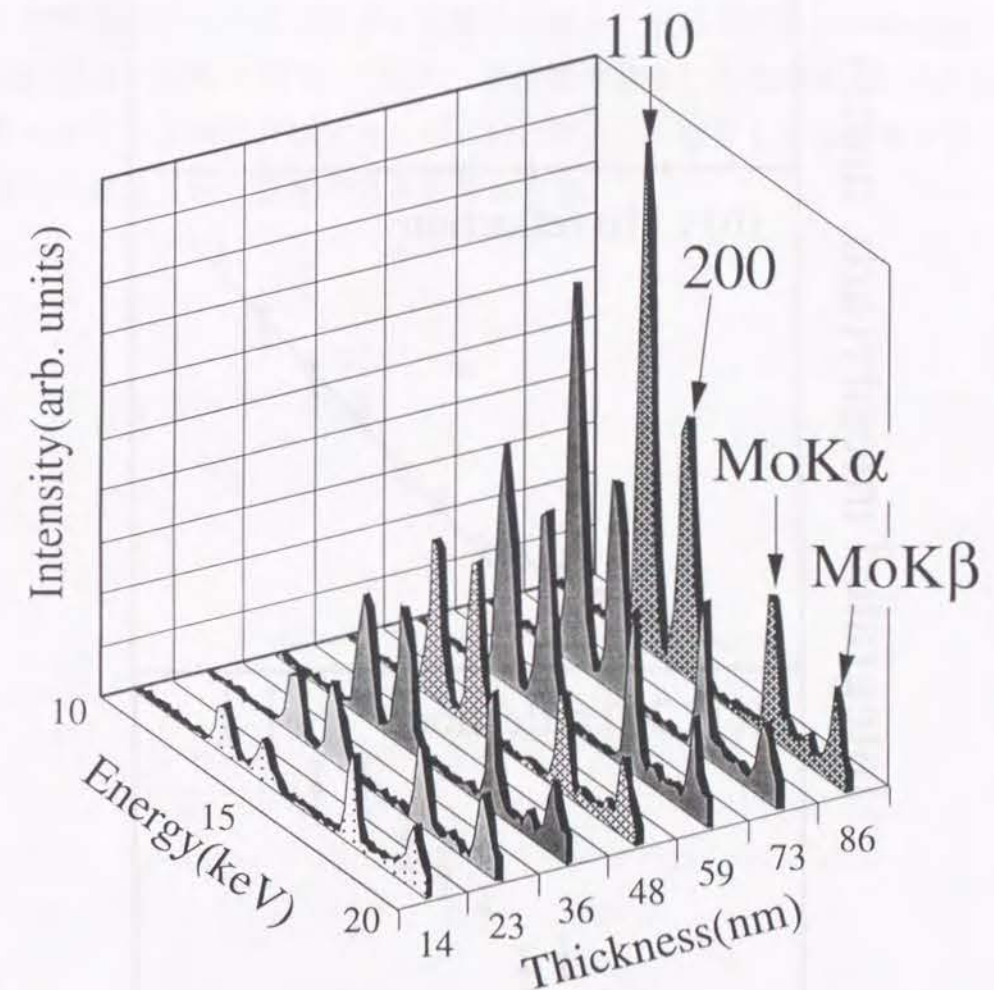


Fig.4-16 面内構造観測に於ける $\text{n-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜のX線プロファイルの膜厚依存性

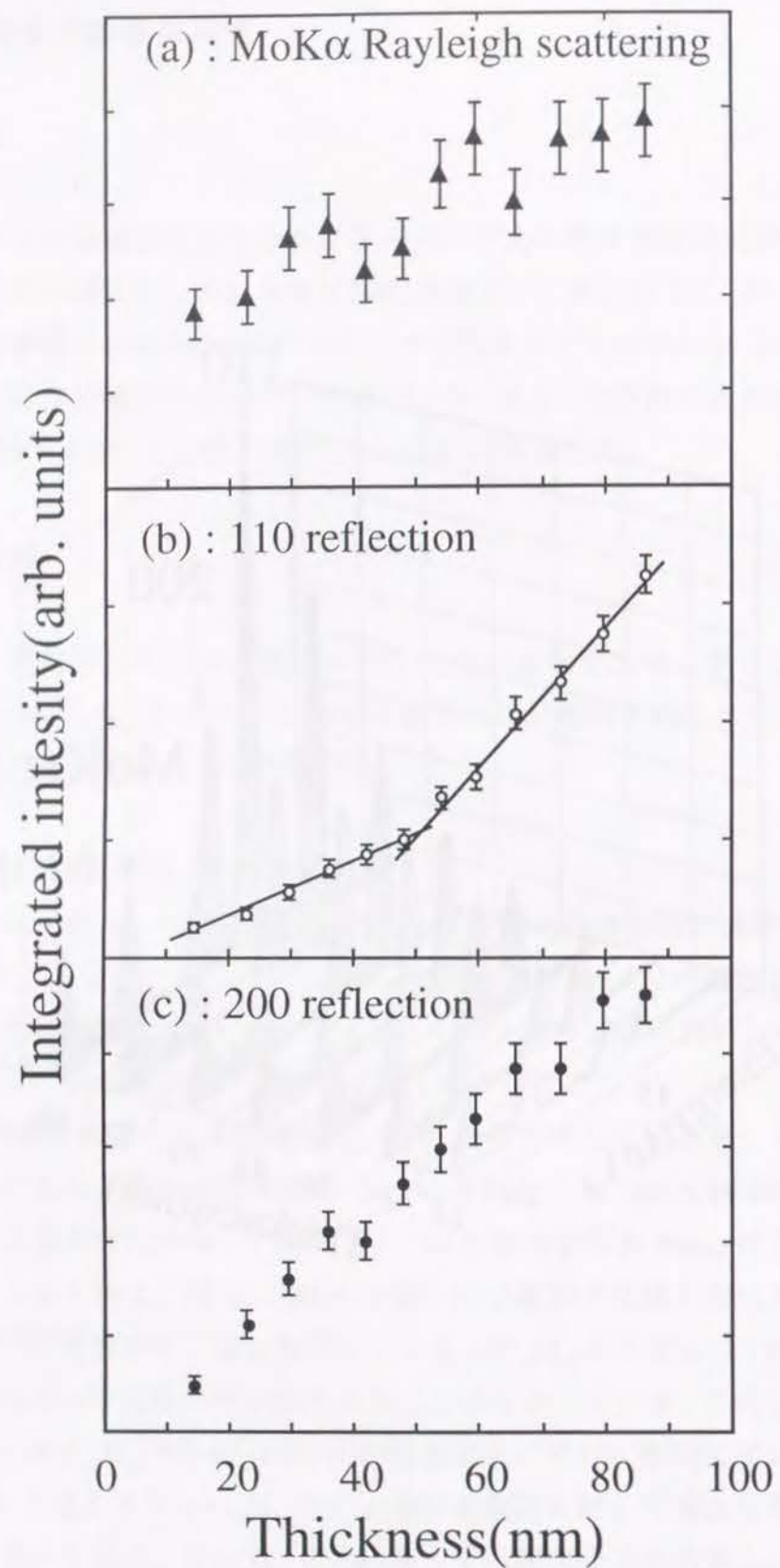


Fig.4-17 MoK α 線、110、200 反射強度の膜厚依存性

(格子面間隔の膜厚依存性)

(110)、(200) 面の格子面間隔、 d_{110} 、 d_{200} の膜厚依存性を Fig.4-18 に示す。 d_{110} 、 d_{200} 両者とも、膜厚に対する大きな変化がなく、しかもバルクの値とほぼ一致しており基板との相互作用による結晶構造の大きな変化は無いと思われる。しかしながら、膜厚増加とともに、 d_{110} 、 d_{200} とも若干短くなる傾向が見える。これは、薄膜下層部分の平行配向分子が基板の影響を受け、本来のパッキングに乱れが生じたため格子面間隔が僅かに広がったことが原因の一つと思われる。しかしながら、本測定においては、膜厚の小さい領域での回折強度は極めて弱く、そのピーク位置の精度に問題がある。このため微少な格子面間隔の変化を正確に評価するためには、強い回折信号を得る必要があり、高強度の線源を用いた測定を行う必要があると思われる。

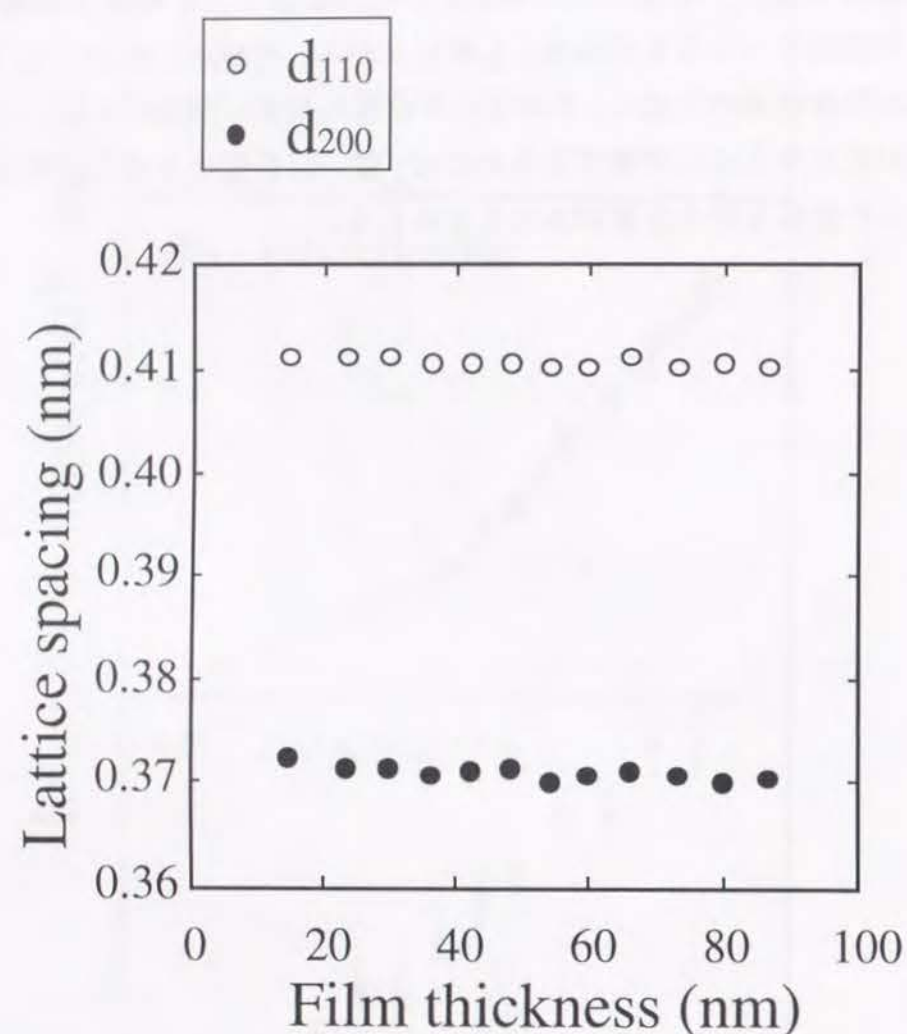


Fig.4-18 (110)、(200) 格子面間隔の膜厚依存性

4.7. 結論

結晶性の良い、直鎖状有機分子パラフィン蒸着試料とした有機超薄膜構造の温度変化及び蒸着時の"その場"観測を、全反射X線回折装置を用いて初めて行った。その結果、蒸着膜の面内構造を初めて観測し、面内タイプX線回折計が動的な観測に対しても優れた性能を示すことが明らかとなった。また、パラフィン超薄膜の蒸着時及び熱処理時の配向変化を追うことで、直鎖状有機分子に対する、分子配向制御法に有用な知見を得た。以下、本章での研究から得られた結果を記す。

- (1) $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着直後膜には、垂直及び平行配向の2タイプの配向分子が存在するが、面内X線回折測定により、(010)面が基板面に平行な平行配向分子が存在することが新たに明らかとなった。
- (2) 大気圧下での熱処理により、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子は平行から垂直への再配向挙動を示すが、その過程に於いて層構造の規則性はあるが、ラテラル・パッキング (lateral packing) の規則性はない液晶のスメクティック相と同様な現象を示すことが示唆された。また、この再配向挙動は50℃を越えると、さらに激しくなることも明らかになった。
- (3) 真空中に於ける融点以下の熱処理で、殆どの $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子が昇華し、ガス分子が蒸着分子の挙動に大きく影響すること、そして蒸着直後膜の分子は極めて不安定な、乱れた状態にあることが判明した。また、その中でも(010)面が基板に平行に配向している分子は脱離しにくく、基板との相互作用が他の配向状態の分子よりも比較的強いことが分かった。
- (4) 蒸着時の測定に於いて、膜厚約50nmを境に平行配向分子の密度が減少し、垂直配向分子の密度が増加した。このことから、蒸着膜を構成する $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子の配向状態には、蒸着分子-基板相互作用の変化を反映した膜厚依存性があることが明らかになった。

- 1) G. R. Stroble, B. Ewen, Fischer and W. Piesczek : J. Chem. Phys., **62** (1974) 5257.
- 2) W. Piesczec, G. R. Strobl and K. Malzahn : Acta Cryst., **B30** (1974) 1278.
- 3) B. Ewen, G. R. Strobl and D. Richer : Faraday Discuss Chem. Soc., **69** (1980) 19.
- 4) K. Fukao, T. Horiuchi and K. Matsishige : Thin Solid Films, **171** (1989) 359.
- 5) K. Fukao, T. Horiuchi and K. Matsishige : Thin Solid Films, **197** (1991) 157.
- 6) K. Tanaka, S. kimura, J. Nakahashi, S. Umemoto, N. Okui and T. Sakai : Kobunshi Ronbunshu, **44** (1987) 817.
- 7) F. Matsuzaki, K. Inaoka, M. Okada and K. Sato : J. Crystal Growth, **69** (1984) 231.
- 8) K. Inaoka, M. Kobayashi, M. Okada and K. Sato : J. Crystal Growth, **87** (1988) 243.
- 9) T. Tanaka, N. Okui and T. Sakai : Thin Solid Films, **196** (1991) 137.
- 10) 久保野敦史、奥居徳昌 : 化学工業、**56** (1992) 224.
- 11) カリティ : "X線回折要論" (アグネ、1980) 第4章.
- 12) 岡野光治 : "液晶 - 基礎編 -" (倍風館、1985) 第2章.
- 13) 三宅静雄 : "X線の回折" (朝倉書店、1969) 第2章.

第5章

全反射X線蛍光・回折同時測定による 銅フタロシアニン超薄膜の分子吸着量と構造評価

5.1 緒言

前章にて、全反射X線回折計を用いた $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜面内構造の温度及び膜厚依存性の測定を行い、高配向性超薄膜の作製に対する多くの有用な知見を得た。しかし、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 自体は、絶縁性・無極性の分子であり、超薄膜を作製した場合も光・電子機能性の発現は期待は出来ない。そこで、本章ではp型半導体特性、光導電性を有している銅フタロシアニン(CuPc)を蒸着試料に選定した。この銅フタロシアニンは機能性発現の期待できる材料として注目されているため、有機材料の分野に於いて、その超薄膜の構造・物性は、詳しく研究されている。特に近年、Debeらはスペースシャトル内で超薄膜を気相成長させ、膜特性の評価から微少重力の影響を検討している¹⁻³⁾。

ところで前章の実験結果から、有機超薄膜の結晶構造・分子配向評価に関する全反射面内タイプX線回折計の十分な性能は確認したが、本装置は検出器にSSDを用いているため、蛍光X線微量分析装置としても十分な能力をもっている。そのため、今回用いたCuPc分子のように、Cu、Fe等の金属を含む有機錯体を蒸着試料として用いた場合、薄膜からの回折X線と蛍光X線を同時に検出することが出来る。検出される蛍光X線強度は基板の試料量を反映しており、水晶振動子に代わる直接的な膜厚計となり得る。それ故、蒸着時"その場"観測において、全反射X線回折と全反射X線蛍光微量分析を組み合わせるにより、正確な膜厚値に対する、試料の吸着係数及び配向状態の変化を評価することができる。

本章の目的は、薄膜形成過程に於ける分子吸着、分子配向挙動に関するメカニズムを解明し、CuPc分子の配向制御法に関する有用な情報を得ることである。そのために、蒸着時に於いて、CuPc超薄膜からの蛍光・回折X線を全反射面内X線回折計により測定し、分子の基板に対する吸着係数変化、超薄膜の分子配向の変化を評価し、分子-基板間相互作用を検討した。

5.2 試料

本研究で用いたフタロシアニンは東京化成工業株式会社製(β 型)のものを、第2章で説明した昇華精製装置により精製したものを蒸着試料に用いた。フタロシアニン(H_2Pc)は1907年にA.Brownらにより偶然発見され⁴⁾、後にその構造が4分子のイソインドールの1、3位が4個のアザ基(-N=)で結合した大環状構造であることが明らかにされた。さらに中心の2個の水素原子が金属イオンで置換され易いため、多くの金属フタロシアニン(MPc)が存在する。

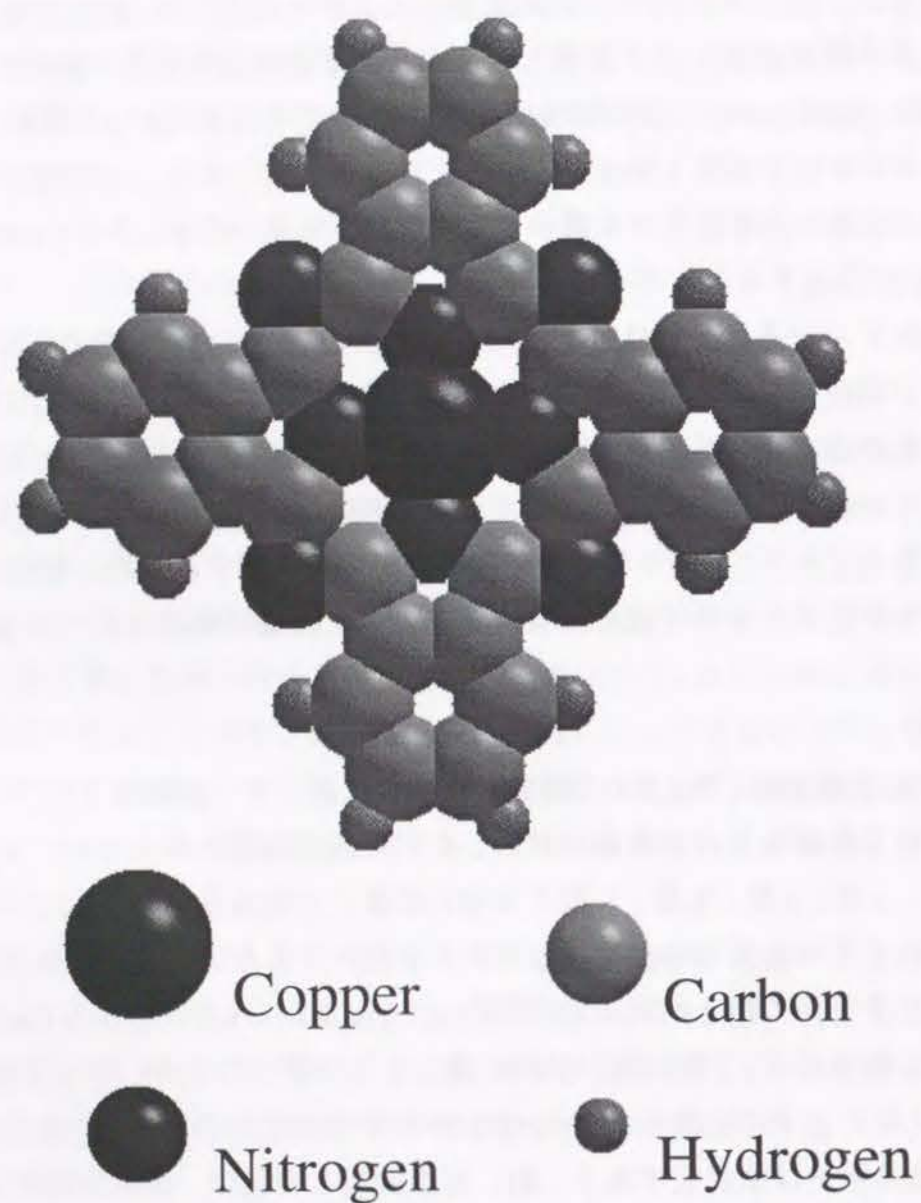
フタロシアニン系化合物は分子内電荷移動構造をとるので、興味ある電子・光学的特性の応用が期待できる。また合成が比較的容易であり、耐熱性、耐光性、耐薬品性などの使用特性の面で優れており、例えば電子写真感光体のように重要な有機材料として実用化されているものもある。その中で、銅フタロシアニン(CuPc)は中心に銅イオンが配位した構造であり、p型半導体的特性、光導電性を示す。また、鮮明な青色をしているため、色材工業の分野で優れた青色顔料として大量に製造されている。

(結晶構造)

CuPcの分子構造は、Fig.5-1に示すよう中心に銅イオンが配位したリジットな平盤状という極めて単純なものである。しかしながら固体状態に於いては、 α 型、 β 型、 γ 型、 ϵ 型、 δ 型、 π 型、 ρ 型、X型、R型と非常に数多くの結晶構造が存在する⁵⁾。この中で比較的得られやすい安定な結晶型は α 型⁶⁾と β 型⁷⁾であり、ともに単斜晶型に属し、b軸に対する分子平面の傾きが両者では異なる。Fig.5-2に α 及び β 型のCuPc結晶の分子配列と格子定数を示す。 β 型は熱力学的に最も安定な構造であり、中心金属のCuは、第5、第6の配位座を上下に位置するCuPc分子のアザ基窒素原子が6配位構造をしている。一方、 α 型結晶構造は準安定であり、熱、有機溶剤との混合、機械的剪断力等により容易に他の結晶型に変化する。一般的に、室温の基板上に真空蒸着によって得られる結晶型は、 α 型であることが知られている。

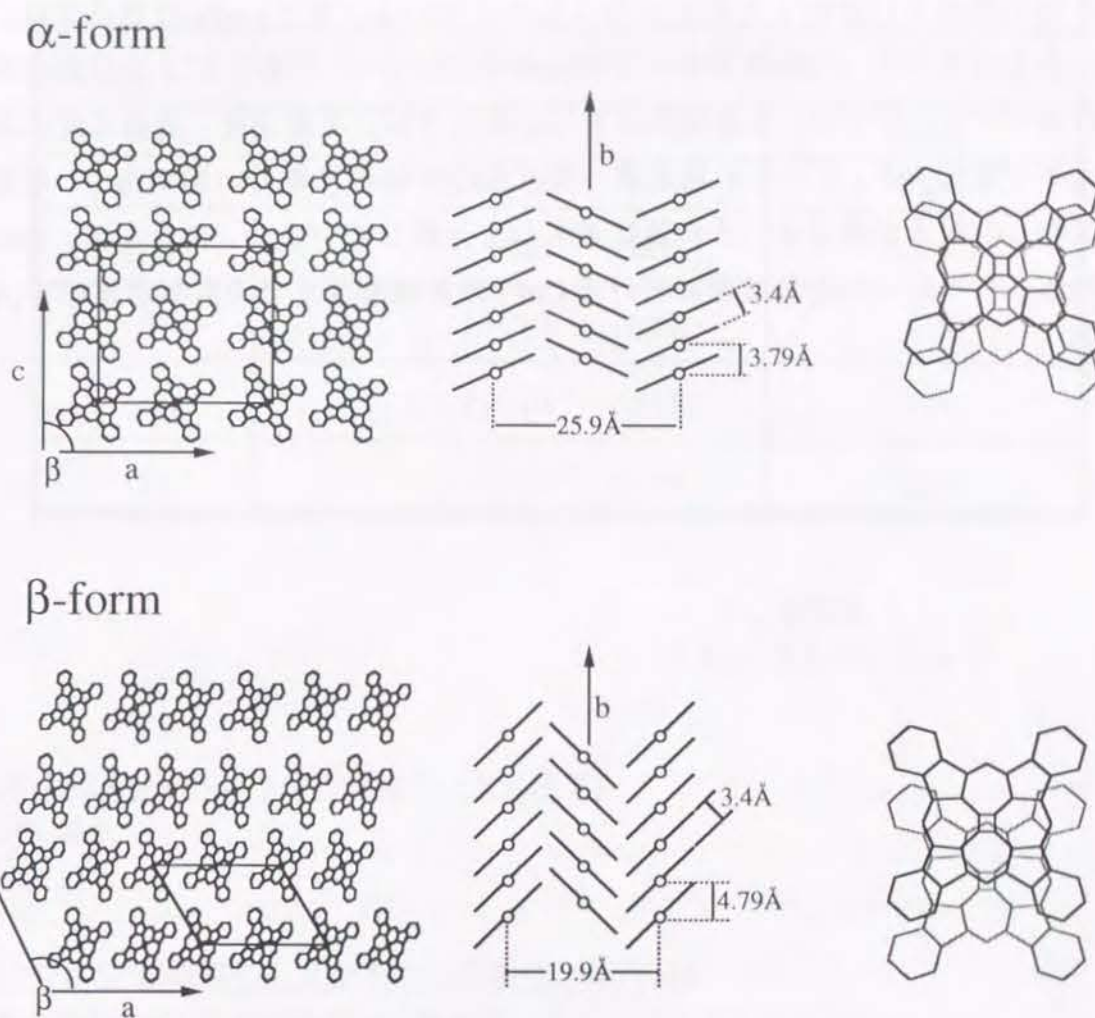
(電気特性)

CuPcについては、古くからp型半導体⁸⁾・光導電性⁹⁾の特性を持つことが知られており、CuPc及び他の金属フタロシアニンの電氣的挙動についての研究が活発に行われている。CuPcの導電に於ける活性化エネルギー E_a (eV)は、 H_2Pc のそれより小さく、金属が配位することにより導電性が高くなる。また、ホール効果の測定から、CuPcの多数キャリアはホールであることが分かっている。しかしながら、導電率自体は、純度、圧



Copper phthalocyanine (CuPc)

Fig.5-1 銅フタロシアニン (CuPc) の分子構造



structure form	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β [°]
α -form	25.92	3.790	23.92	90.4
β -form	19.9	4.79	14.6	120.6

Fig.5-2 α 及び β 型 CuPc 結晶の分子配列と格子定数

力、雰囲気によって、大きく変化し、特に酸素、 NO_2 等のアクセプタガスのドーピングによる導電率の増加は数桁にも及ぶ。この現象を積極的に利用し、ガスセンサ、圧力センサ等の開発を目標にした研究が多くなされている。またCuPcの導電率は、純度によってかなり異なり、CuPc蒸着膜の電気伝導度に対する、昇華法による精製度の効果が調べられている。さらに、蒸着膜の導電率に関しては、蒸着速度・基板温度の影響によっても大きく変化する。このため蒸着膜の導電性の評価には難しい面があり、導電率に関しては多くの報告があるが、その値は必ずしも一致していない。例として、Table5-1に加圧成形したペレットと蒸着膜に於けるCuPcの各種条件下での電気導電率 σ (S/cm)を示す^{10,11)}。

	σ (S/cm)	Ea(eV)
(a)	8.77×10^{-4} (385K)	1.16
(b)	8.93×10^{-5} (357K)	0.86
(c)	$<10^{-13}$ (303K)	2.0
(d)	1×10^{-10} (303K)	1.5
(e)	1×10^{-13} (303K)	1.5
(f)	$<10^{-13}$ (303K)	2.0

σ : 導電率

Ea : 活性化エネルギー

加圧成形したCuPcペレットの導電性 (大気圧下)

- (a) : 374K 以上
- (b) : 374K 以下

フタロシアニン蒸着膜の高真空下での導電性 (10^{-10} Torr)

- (c) : 未処理のCuPc蒸着試料使用、蒸着膜はアニーリングしていない。
- (d) : 昇華精製したCuPc蒸着試料使用、蒸着膜はアニーリングしていない。
- (e) : 昇華精製したCuPc蒸着試料使用、蒸着膜は1atmの N_2 下、470Kで1時間アニーリングした。
- (f) : 昇華精製したCuPc蒸着試料使用、蒸着膜は超高真空下、470Kで2時間アニーリングした。

Table 5-1 様々の条件下で作製したCuPc試料の導電率

5.3 蒸着膜分子の構造・配向評価

5.3.1 実験方法

30°C に保った SiO₂ 基板上に、 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa、蒸着速度 0.014 nm/sec の条件下で平均膜厚 100nm の CuPc 蒸着膜を作製した。蒸着膜分子の詳細な構造・配向を評価するために、作製した蒸着膜に対し垂直及び面内タイプ X 線回折装置を用いて測定を行った。

面内タイプ X 線回折計の回折条件は入射角を全反射条件下の $\phi = 0.09^\circ$ に、回折角を $2\theta = 4.6^\circ$ に調整した。一方、垂直タイプ X 線回折計の回折条件は入射角 $\phi = 2.5^\circ$ 、回折角 $2\theta = 5.0^\circ$ の対称反射下にした。さらに、試料の結晶構造・分子配向のアニーリング効果を評価するため、垂直タイプ X 線回折計によって 150°C までの温度変化による測定を行った。面内構造観測に関しては、面内タイプ回折計の試料ホルダーが 150°C の高温まで耐えられないため、今回は行っていない。

5.3.2 結果及び考察

(蒸着直後膜の分子配向状態)

まず、垂直タイプ X 線回折計による CuPc 蒸着膜からの X 線プロファイルを Fig.5-3 に示す。プロファイルから分かるようにターゲットからの MoK α 、K β 特性 X 線の他に、CuPc 中の Cu 原子からの CuK α 蛍光 X 線、 α 型 CuPc 結晶からの鋭い 200 反射 X 線が得られている。この反射 X 線から、CuPc 蒸着膜は高度に配向していることが分かる。次に、面内タイプ X 線回折計による X 線プロファイルを Fig.5-4 に示す。13keV 付近に非対称なピークが観測されているが、ガウスフィッティング法により、 α 型 CuPc 結晶からの 200 及び 002 反射ピークに分離される。(強度比 $I_{200}/I_{002} = 0.54$) この結果、200 反射に関しては垂直及び面内タイプ回折計の両方で観測されており、蒸着膜中に最低 2 タイプの分子配向状態が存在することを示唆している。上記のデータから、CuPc 蒸着膜の配向状態に関する、以下のような考察を行った。

一般的に CuPc 蒸着膜には、Fig.5-5 (a)、(b) に示すような 2 タイプの配向状態が知られている。一つは、Fig.5-5 (a) に示されている "a タイプ配向" であるが、CuPc 結晶の a 軸が基板面に垂直に配向しており、高温に保ったマイカや SiO₂ 基板上に蒸着した CuPc 膜でよく観測されている^{12,13)}。 α 型 CuPc 結晶は単斜晶系であるが、a 軸と c 軸によってなす角、即ち β が殆ど 90° であるため、a タイプ配向結晶の b、c 軸が基板面に垂直である。このため、垂直タイプ X 線回折計による 200 反射と面内タイプ X 線回折計による 002

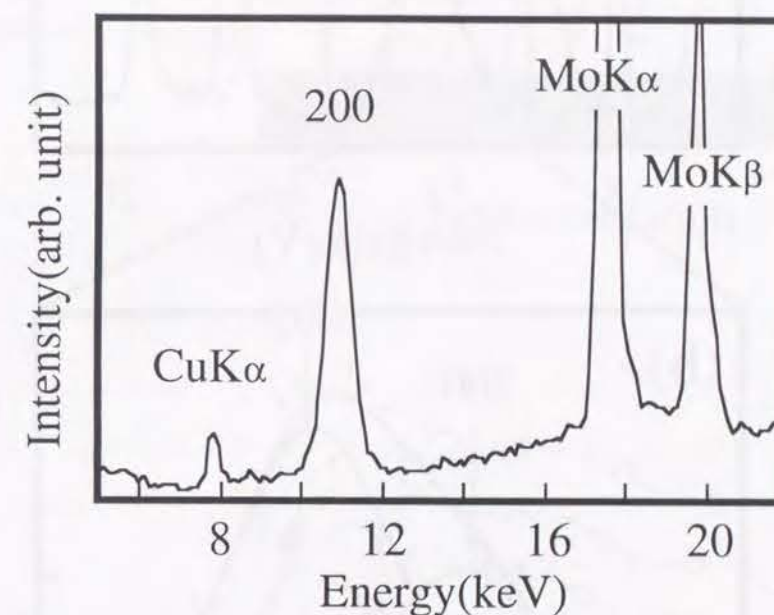


Fig.5-3 CuPc 蒸着膜の積層膜構造観測に於ける X 線プロファイル

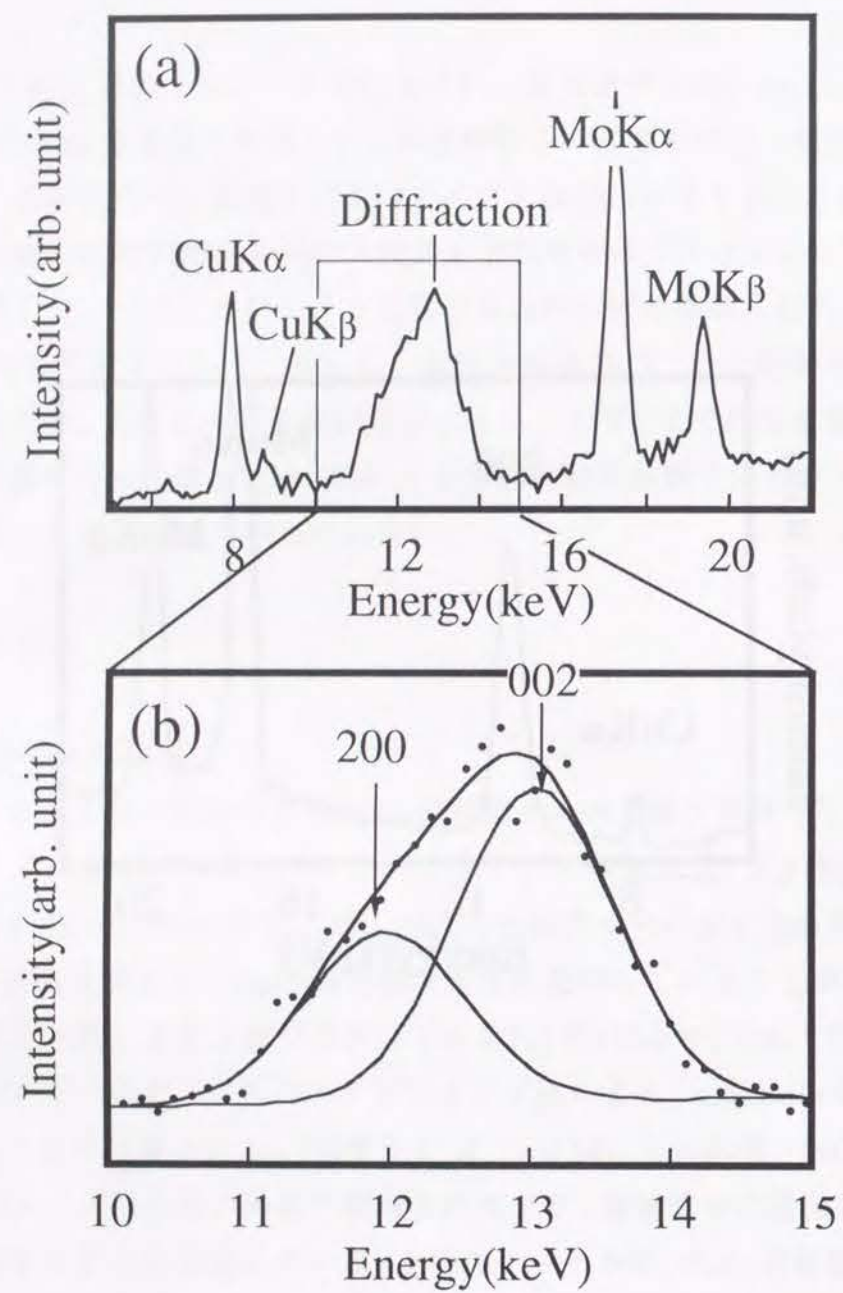


Fig.5-4 CuPc 蒸着膜の面内膜構造観測に於ける
X線プロファイル (a) と回折ピークのガウスフィッティング (b)

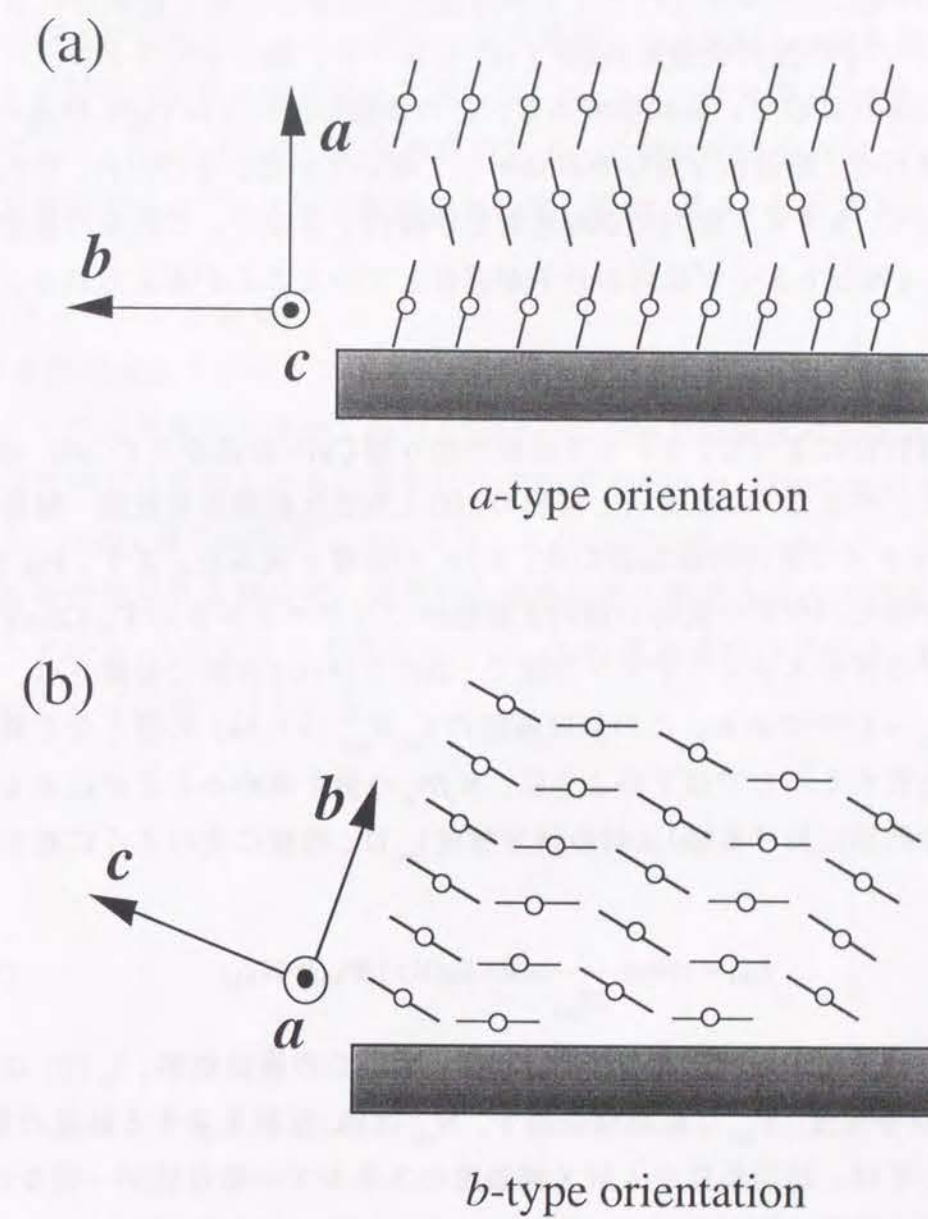


Fig.5-5 典型的な CuPc 蒸着膜分子の配向モデル

反射は、a タイプ配向の CuPc 結晶から検出されたものであると考えることができる。(0k0 反射に関しては、パウダー回折のデータ (JCPDS Card 36-1883) から、その強度が非常に弱いことが分かっており、本測定においても観測されていない。) このため、蒸着直後膜中には a タイプ配向の分子が数多く存在していることが分かる。

a タイプ配向の他に、アルカリハライド単結晶上に蒸着した時に観測される "b タイプ配向" がある^{14,15)}。その配列状態を Fig.5-5 (b) に示すが、幾つかのフタロシアニンの分子面が基板面に平行に寝ている状態である。この状態に於いては CuPc 結晶の a 軸のみが基板にはほぼ平行で、他の b、c 軸はそれに対して傾いている。そのため、面内タイプ X 線回折計によって、b タイプ配向の 200 反射しか検出できない。これらの推察から、蒸着直後膜には、a 及び b タイプ配向の分子が混在していることが考えられる。

(200、002 反射強度の解析)

面内タイプ回折計によって、2 タイプの配向の α 型 CuPc 結晶からの 200、002 反射が検出されている。そこで、パウダーと薄膜の 200 と 002 反射強度を比較・解析することにより、a 及び b タイプ配向の結晶数の比、 N_a/N_b の計算を試みた。まず、Fig.5-6 に、薄膜と同条件下で得たパウダー試料の面内 X 線回折プロファイルを示す。12keV 付近で観測されるピークはガウスフィッティング法で、200 及び 002 反射に分離され、得られる強度比は $I_{200}/I_{002} = 1.77$ である。この値は薄膜の I_{200}/I_{002} ($= 0.54$) の値と全く異なり、両者の強度比を比較することで以下のように、 N_a/N_b の値を求めることが出来る。

エネルギー分散型に於ける hkl 反射の積分強度 I_{hkl} は、簡便に次のように表すことが出来る¹⁶⁾。

$$I_{hkl} = \text{const} \cdot \frac{1}{E_{hkl}^2} \cdot n(E) \cdot I_0(E) \cdot j \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot N_{hkl} \quad (5-1)$$

ここで、 E_{hkl} は hkl 反射の X 線エネルギー、 $n(E)$ は SSD の検出効率、 $I_0(E)$ は入射白色 X 線の強度、 j は多重度、 F_{hkl} は結晶構造因子、 N_{hkl} は hkl 反射を発する結晶の数である。この実験に関しては、回折条件や入射 X 線強度のエネルギー依存性が一定なので、 N_{hkl} の値のみが試料の条件で変更される。それ故、 G_{hkl} を次のように定義し、

$$G_{hkl} = \text{const} \cdot \frac{1}{E_{hkl}^2} \cdot n(E) \cdot I_0(E) \cdot j \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (5-2)$$

これを用いると、(5-1) 式は次のように変形される。

$$I_{hkl} = G_{hkl} \cdot N_{hkl} \quad (5-3)$$

パウダー試料の場合、無配向状態であるため、 N_{200} と N_{002} の値は等しい。そのため、Fig.5-6 に示すパウダー試料の X 線回折プロファイルの I_{200}/I_{002} ($= 1.77$) の値と、(5-3) 式

から $G_{200}/G_{002} = 1.77$ の関係を導くことが出来る。この値から、200、002 反射の強度とそれぞれの反射に対応する結晶の数の関係式

$$\frac{N_{200}}{N_{002}} = \frac{1}{1.77} \cdot \frac{I_{200}}{I_{002}} \quad (5-4)$$

が得られる。

面内タイプ X 線回折計によって得られる蒸着膜の 002 反射と 200 反射は、それぞれ a 及び b タイプ配向の結晶に由来すると考えられ、 N_{002} 、 N_{200} は N_a と N_b に置き換えることが出来る。そこで、Fig.5-4 に於ける蒸着膜の I_{200}/I_{002} の値は 0.54 なので、(5-4) 式から今回作製した蒸着膜の a 及び b タイプ配向結晶の比、 N_a/N_b は 3.4 と計算される。

(蒸着膜のアニーリング効果)

CuPc 蒸着膜構造のアニーリング効果を評価するため、Fig. 5-3 で観測された 200 反射に対して、その温度変化を追ってみた。Fig.5-7 に 200 反射強度の温度依存性を示すが、測定した温度域では昇温とともに僅かに強度が増すだけで、劇的な変化が無いことが分かる。一方、(200) 格子面間隔についても、その変化を追ってみたが、温度上昇による僅かな熱膨張が見られる程度で、構造相転移等に伴う劇的な変化は観測されなかった。以上のデータから、150°C までの熱処理では、CuPc 蒸着膜の分子配向・結晶構造は殆ど変化しないことが結論づけられる。



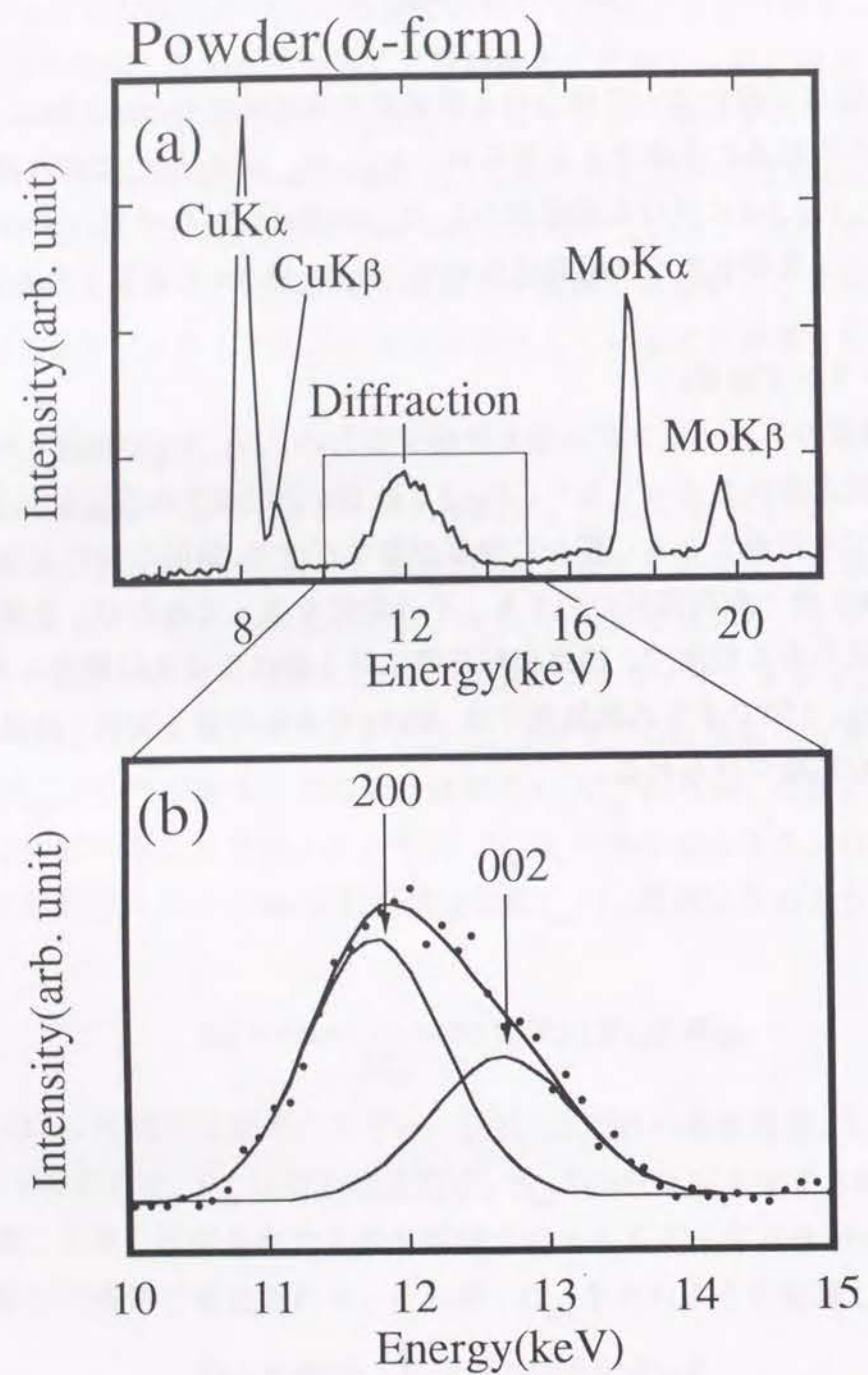


Fig.5-6 CuPcパウダー試料からのX線プロファイル (a) と回折ピークのガウスフィッティング (b)

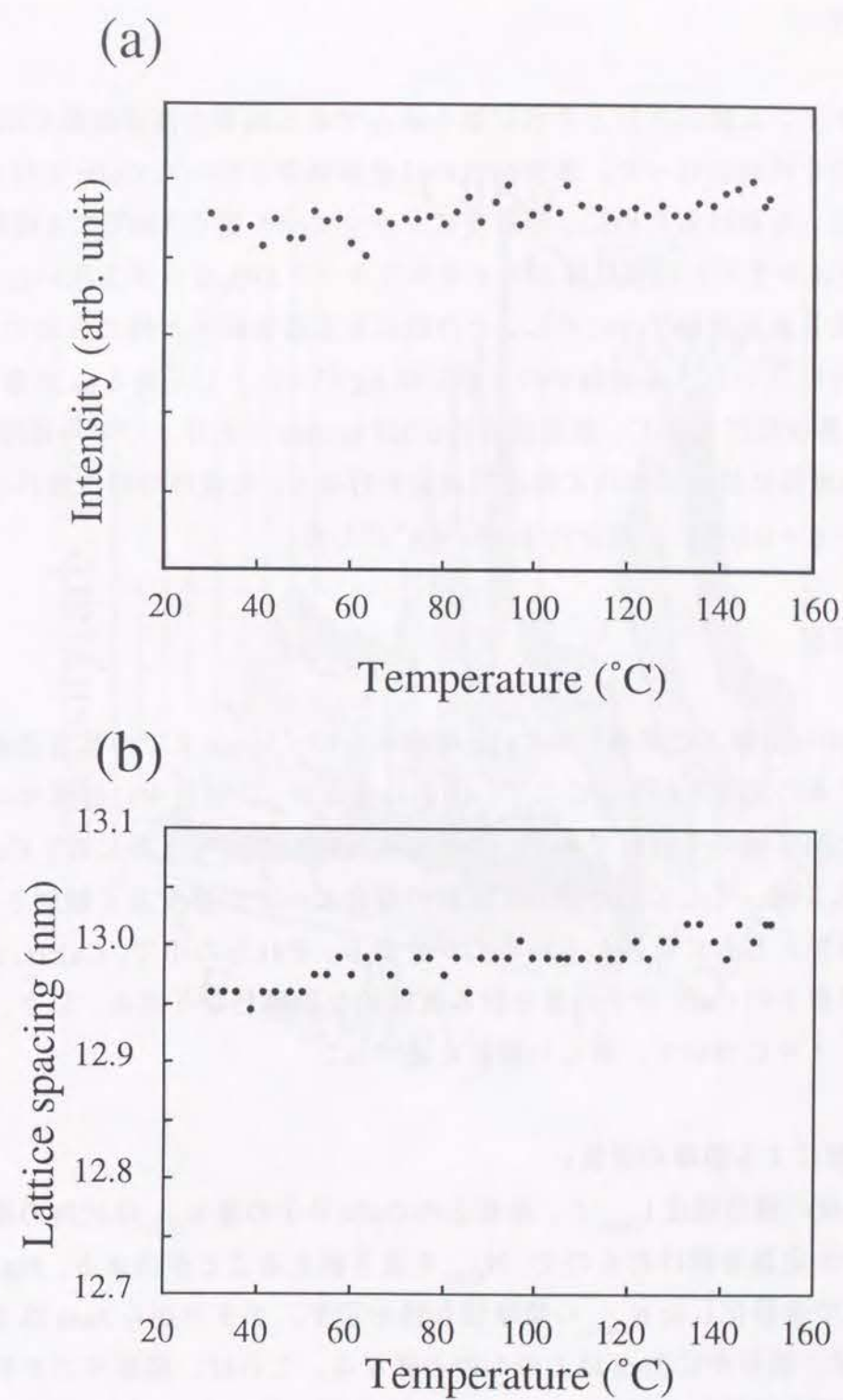


Fig.5-7 積層構造観測に於ける 200 反射強度 (a) 及び (200) 格子面間隔の温度変化 (b)

5.4 蒸着過程に於ける分子吸着量、分子配向の評価

5.4.1 実験方法

実験は面内タイプX線回折計とそれに組み込んである高真空蒸着装置を用いて、X線回折測定と蒸着を同時に行った。蒸着試料には昇華精製を行ったCuPcを用いたが、さらに不純物の混入を避けるために、蒸着前にシャッターを閉じ320℃で4時間の熱処理を行った。基板は今までと同様にオプティカルフラットSiO₂ガラスを用いたが、今回は厳密に分子の吸着量を評価するために、その他にも水晶振動子と同じ表面のAg/SiO₂基板を用いた。(今回用いた水晶振動子の表面にはAgがコートしてある。)蒸着は真空度 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa、基板温度約30℃、蒸着速度約0.025 nm/secの条件下で平均膜厚が約30nmまで行い、その過程に於いて面内X線回折測定を行った。実験時の回折条件は入射角を全反射条件下の $\phi = 0.09^\circ$ に、回折角を $2\theta = 4.6^\circ$ にした。

5.4.2 結果と考察

Fig.5-8に、SiO₂基板上に蒸着したCuPc薄膜からの、30nmまでの蒸着過程に於けるX線プロファイルの変化を示す。ここで、図中にある D_{osc} は蒸着中に膜厚モニター計によって得られた膜厚値の平均値である。これらのX線プロファイルには、CuPcからのCuK α 、K β 蛍光X線、そして200と002反射の複合ピークが感度良く観測されており、それらが膜厚増加とともに成長しているのが分かる。それらの中で、CuK α 、K β 蛍光X線の強度は、基板上のCuPc分子の量を計る直接的な指標となり得る。以下、観測されたX線プロファイルについて、詳しい解析を述べる。

(蛍光X線の解析による膜厚の評価)

CuK α 蛍光X線の積分強度 $I_{CuK\alpha}$ と、基板上のCuPc分子の量 N_{CuPc} は比例の関係にあるため、 $I_{CuK\alpha}$ に何か定数を掛けたもので、 N_{CuPc} を置き換えることが出来る。Fig.5-9 (a)に膜厚29nmの値で規格化した N_{CuPc} の膜厚依存性を示す。グラフから3nm以下に於ける N_{CuPc} の増加量は、明らかに3nm以上のものと異なる。これは、膜厚モニター計のデータが、実際の蒸着膜の膜厚値を示していないことを示唆している。膜厚モニター計は、水晶振動子上にコートしてあるAg上に吸着しているCuPc分子の量を計測しているため、SiO₂上のCuPc分子の量と異なる可能性がある。特に、AgとSiO₂に対するCuPc分子の吸着係数 (adsorption coefficient) の違いを反映する蒸着初期過程に於いて、この現象は

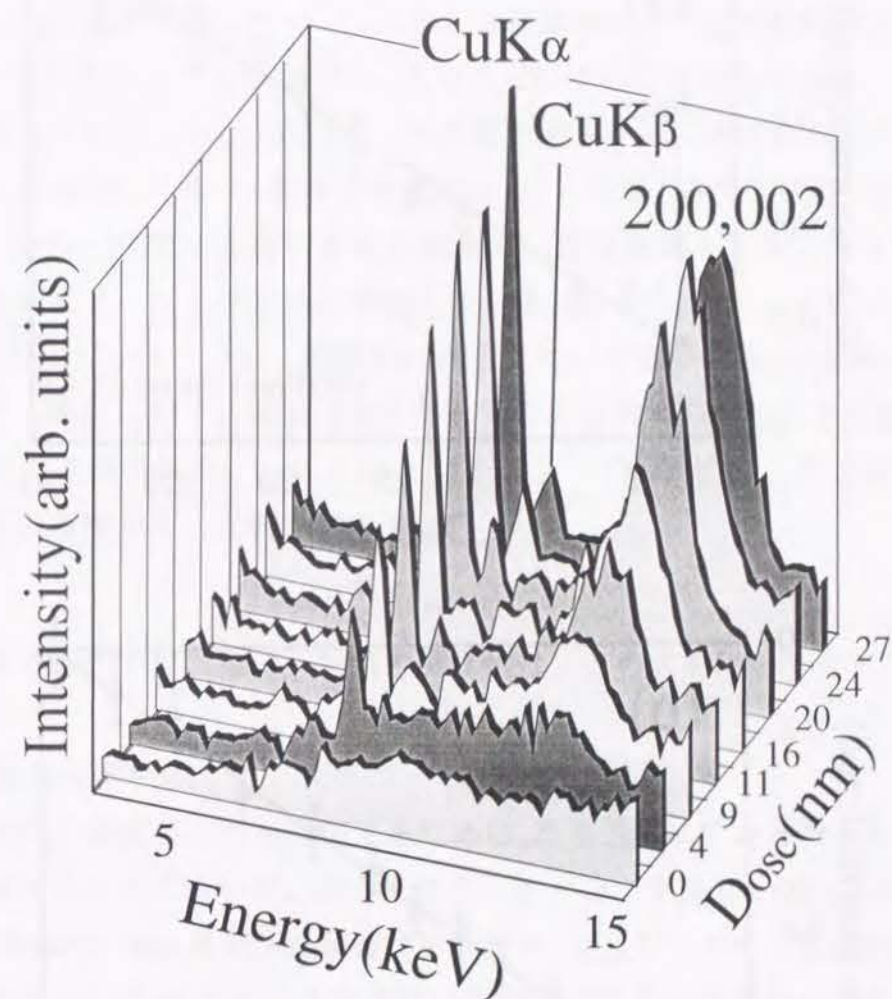


Fig.5-8 CuPc 蒸着膜からの蛍光X線及び面内X線回折プロファイルの膜厚依存性 (D_{osc} は水晶振動子膜厚計で測定した膜厚値)

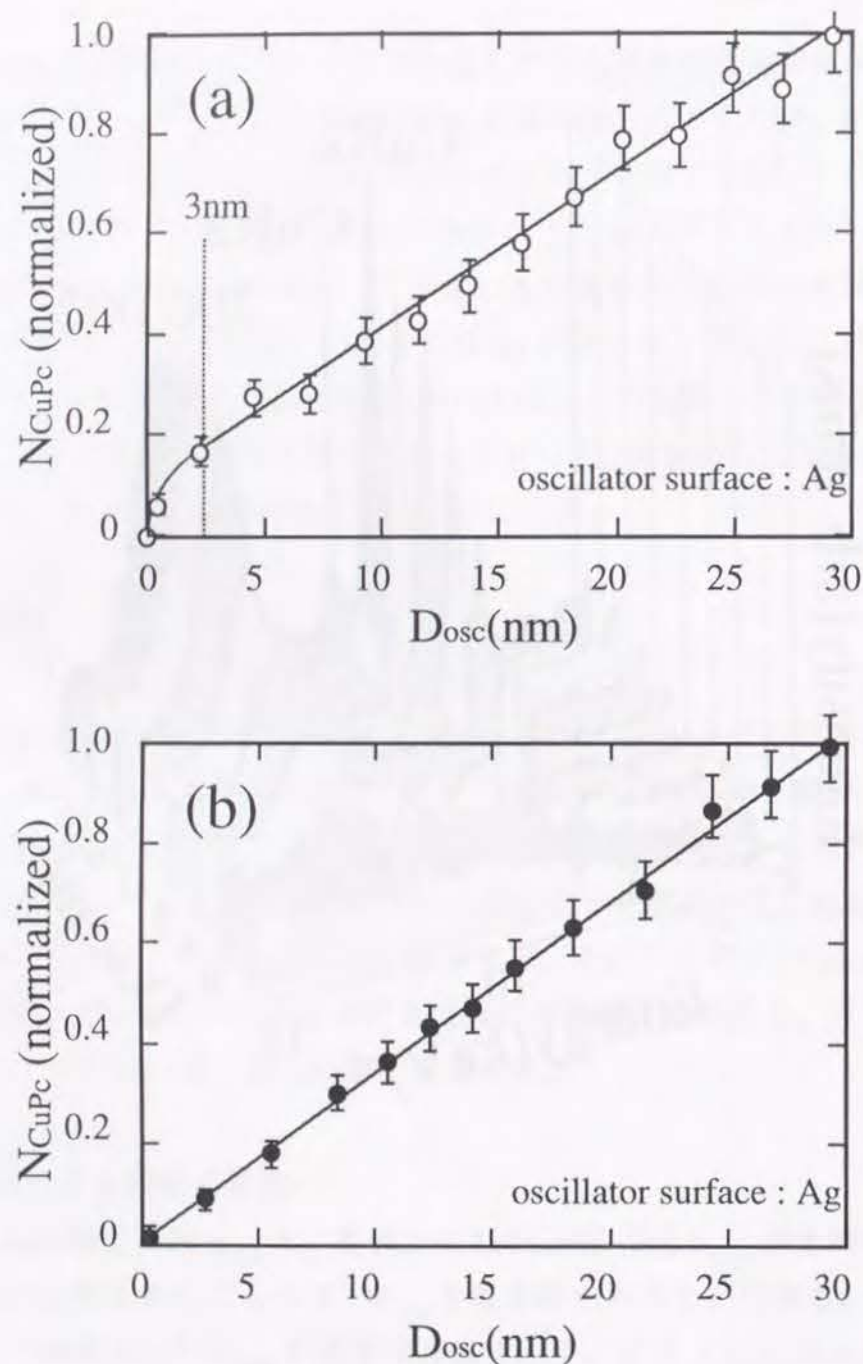


Fig.5-9 SiO_2 (a) 及び Ag (b) 基板に対する CuPc 分子の吸着量の膜厚依存性

顕著に現れることが推定される。

この仮定を確認するために、 SiO_2 基板上に Ag を蒸着することにより基板の表面状態を水晶振動子と同じ条件にし、蒸着過程に於ける $\text{CuK}\alpha$ 蛍光 X 線強度の膜厚依存性を評価した。Fig.5-9 (b) にその結果を示すが、測定した範囲内に於いては $\text{CuK}\alpha$ 線の強度が D_{osc} に対し比例しており、Fig.5-9 (a)、(b) に示した D_{osc} の値が蒸着膜の "本当" の膜厚値を表していることを示唆している。これらの発見から、上記の仮定は正しいと推察され、Fig.5-10 に示すように SiO_2 又は Ag 表面上に対する直接的な吸着が、3nm まで進行していると考えられる。また、Bufler らが同様の考えから、試料にルテチウム・デイフタロシアニン (LuPc_2) を用い、蒸着過程における "その場" XPS の測定を行っている。彼らは、 LuPc_2 からの光電子強度の変化を観測し、基板表面を完全に覆う時の膜厚値が我々の結果と同じオーダーであると報告している¹⁷⁾。

さらに Fig.5-10 に示すように、膜厚 3nm 以上に於いて SiO_2 と Ag の表面が完全に CuPc 分子で覆われ、両者に対する吸着係数も等しくなると考えられる。それ故、Fig.5-9 (a) の 3nm 以上での直線の傾き、 k ($= 0.031$) は "本当" の膜厚と N_{CuPc} の比と見なすことが出来る。以上の考察から、正確な膜厚値、 D_{cal} は

$$D_{\text{cal}} = \frac{1}{k} N_{\text{CuPc}} \quad (5-5)$$

の関係式で求めることが出来る。以後の膜厚値は、この式を用いて更正してある。

(分子配向の膜厚依存性)

CuPc 分子配向の膜厚依存性を評価するために、蒸着過程に於いて得られた全ての面内 X 線回折プロファイルについて、ガウスフィッティングを施し、002、200 反射の強度、 I_{002} 、 I_{200} 、を求めた。002 及び 200 反射はそれぞれ、a 及び b タイプ配向の結晶から検出されるものであり、(5-4) 式からそれぞれの配向の結晶数を相対的に求めることが出来る。c をある定数とすると、 I_{002} 、 I_{200} と a、b タイプ配向結晶数、 N_a 、 N_b 、の関係式は次のようになる。

$$N_a = 1.77 \cdot c \cdot I_{002} \quad (5-6)$$

$$N_b = c \cdot I_{200} \quad (5-7)$$

Fig.5-11 (a)、(b) に、これらの関係式から求めた N_a と N_b の膜厚依存性を示す。ここでの膜厚、 D_{cal} は (5-5) 式を適用して更正し、また N_a と N_b の値は、膜厚 32nm のときの値の和、 $N_a + N_b$ 、を 1 として規格化した。グラフから両配向の結晶が膜厚約 1nm から観測され、蒸着直後すぐに結晶化が始まることが分かる。しかしながら、 N_a と N_b の膜厚依存性は明らかに異なる。即ち、 N_b は膜厚に対して直線的に増加し、その傾きに大きな

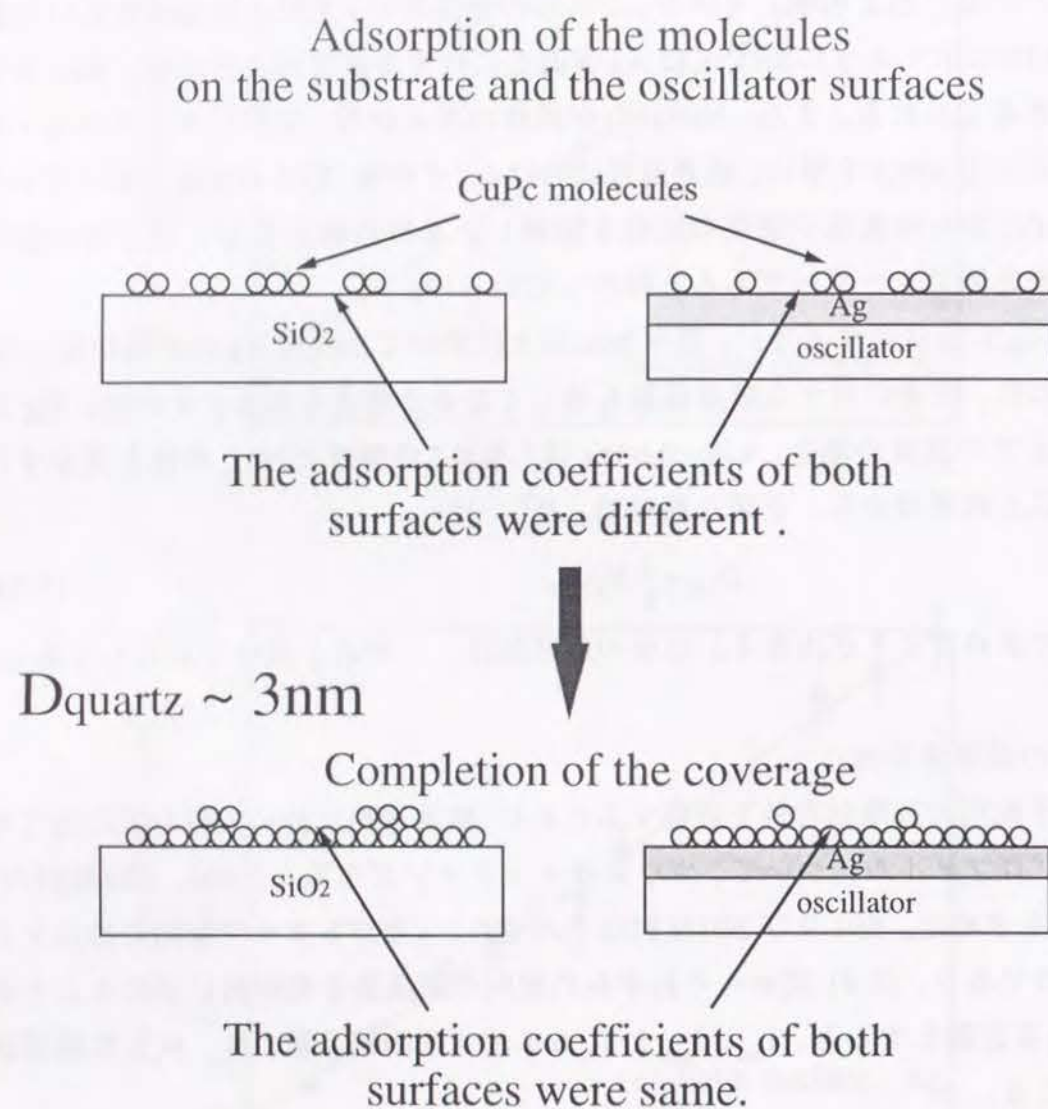


Fig.5-10 SiO₂ 及び Ag 表面に対する CuPc 分子吸着量のモデル

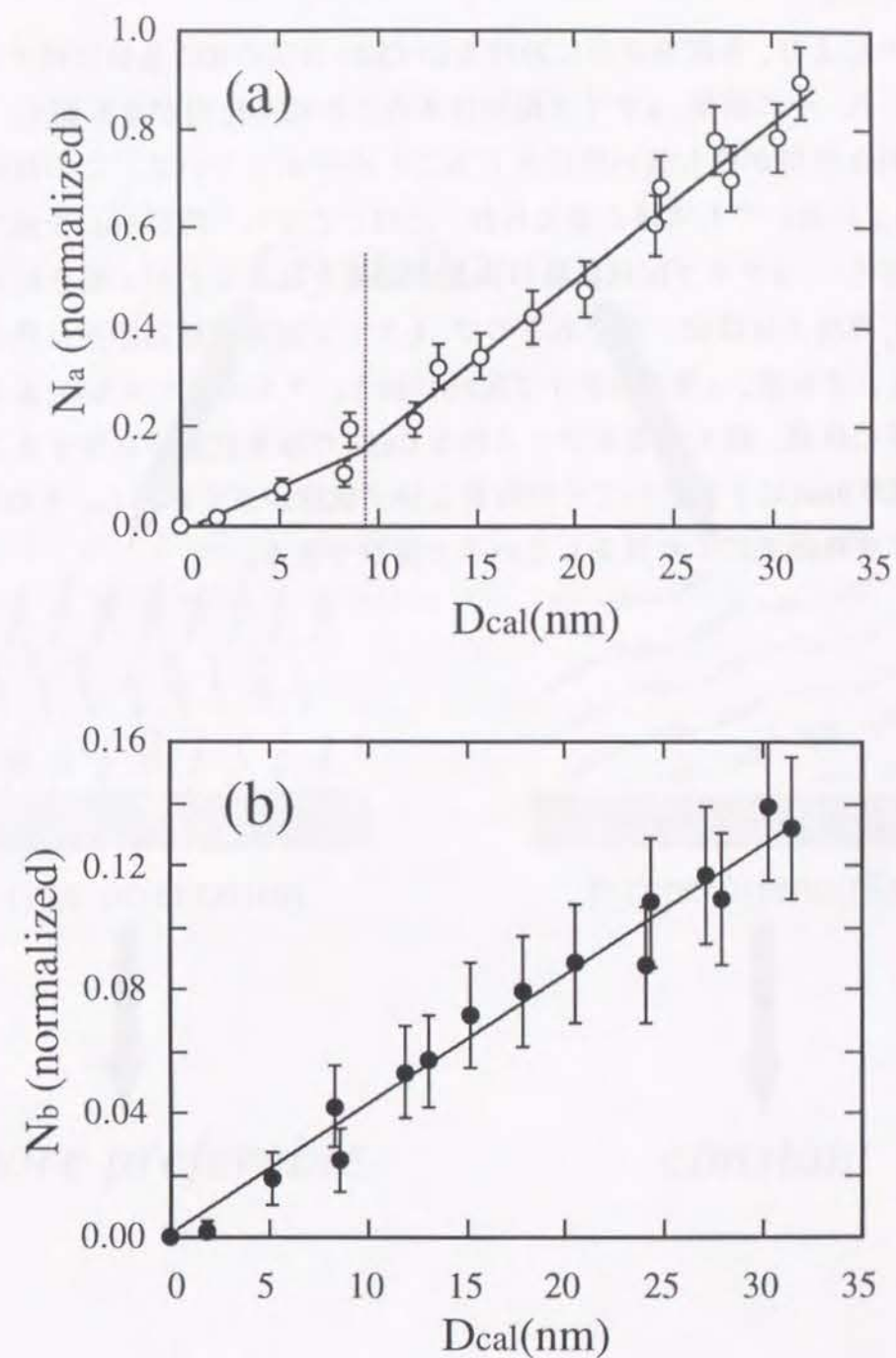


Fig.5-11 a 及び b タイプ配向の結晶数の膜厚依存性
(Dcal は更正した膜厚値)

変化が無いのに対して、 N_a に関しては膜厚 9nm に於いてその増加率が増す。このことは、Fig.5-12 に示すように a タイプ配向の結晶密度のみが、9nm を越すと増加することを意味している。

佐藤ら¹⁸⁾により、各配向状態における Cl-CuPc 分子の KCl 基板に対するエネルギー計算が試みられ、その結果、a タイプ配向は基板との相互作用が最も弱く、b タイプ配向は基板との相互作用が最も強い時に生じることが分かっている。この傾向は我々の試料 (CuPc/SiO₂) に於いても同様と考えられ、このことから、膜厚 9nm を越すと基板との相互作用が弱化し、a タイプ配向結晶の成長が促進されたことが示唆される。一方、Fig.5-11 (b) の N_b の傾きはほぼ一定であるので、b タイプ配向の結晶密度は殆ど変化がないことが分かる。それ故、a 及び b タイプ配向に加え、アモルファス SiO₂ 基板の影響を強く受けた分子の状態、即ちアモルファス的な CuPc の凝集状態が存在することが考えられる。特に膜厚 9nm 以下に於いてその特異な分子状態が多く存在し、その密度が a タイプ配向結晶の成長促進により減少していると推察できる。

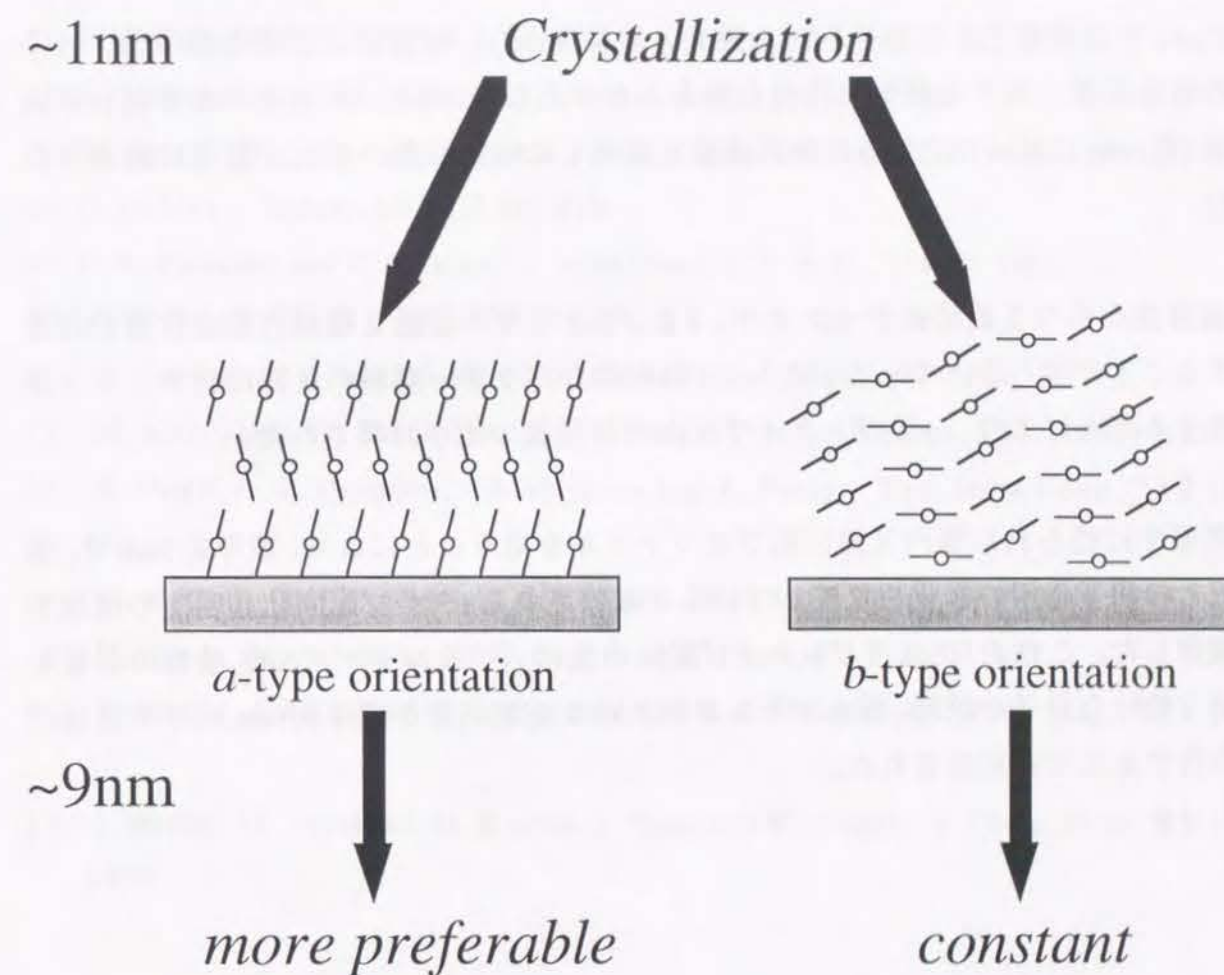


Fig.5-12 蒸着過程に於ける分子配向変化のモデル

5.7 結論

機能性の期待される高配向性有機超薄膜を作製するために、有機半導体として知られている CuPc を試料として用い、その蒸着過程に於ける超薄膜からの回折・蛍光 X 線の同時検出による、吸着係数、構造変化の評価を行った。以下、本章での研究から得られた結果を記す。

- (1) CuPc 中の銅原子より発せられる蛍光 X 線強度から、超薄膜の正確な膜厚値、分子の吸着係数に関する重要な情報を得ることが出来る。特に、本測定の前蒸着初期過程 (数 nm) に於いて、基板の表面状態を反映した吸着係数の変化が顕著に観測された。
- (2) 超薄膜からの X 線回折データより、a 及び b タイプの最低 2 種類の配向状態が存在することが明らかとなった。さらに、無配向なパウダー試料の X 線回折データと比較することにより、a 及び b タイプ配向の結晶数の比が計算された。
- (3) 蒸着中に得られた面内 X 線回折プロファイルを追うことにより、膜厚約 9nm で、基板との相互作用の弱さを反映していると推察される a タイプ配向結晶密度の増加を観測した。これより、a 及び b タイプ配向の他に、アモルファス SiO₂ 基板の影響を強く受けた分子の状態、即ちアモルファス的な凝集状態が膜厚約 9nm 以下の領域に存在することが示唆された。

参考文献

- 1) M. K. Debe, R. J. Poirier, D. D. Erickson, T. N. Tommet, D. R. Field and K. M. White : Thin Solid Films, **186** (1990) 257.
- 2) M. K. Debe and K. K. Kam : Thin Solid Films, **186** (1990) 289.
- 3) M. K. Debe and R. J. Poirier : Thin Solid Films, **186** (1990) 327.
- 4) A. Braun and J. Tcherniac : Ann. Ber, **40** (1907) 2709.
- 5) 田中正夫、駒省二、"フタロシアニン" (1991、ぶんしん出版) 第 1 章.
- 6) R. Linstead and J. M. Robertson, J. Chem. Soc., (1936) 1736.
- 7) M. Ashida, N. Uyeda and E. Suito : Bull. Chem. Soc. Jpn., **39** (2616) 1966.
- 8) D. D. Eley : Nature, **162** (1948) 818.
- 9) E. K. Putseiko and K. Doklady : Akad. Nauk S. S. S. R. (1900) 1009.
- 10) 廣橋亮、笠井利博 : 電子写真学会誌、**25** (1986) 24.
- 11) H. Lauers and G. Heighland : Thin Solid Films, **149** (1987) 177.
- 12) M. Komiyama, Y. Sakakibara and H. Hirai : Thin Solid Films, **151** (1987) L109.
- 13) S. Dogo, J. -P. Germain, C. Maleysson and A. Pauly : Thin Solid Films, **219** (1992) 244.
- 14) M. K. Debe, R. J. Poirier and K. K. Kam : Thin Solid Films, **197** (1991) 335.
- 15) N. Uyeda, M. Ashida and E. Suito : J. Appl. Phys., **36** (1965) 1453.
- 16) J. Bordas, A. M. Glazer, C. J. Howard and A. J. Bourdillon : Phil. Mag., **311** (1977) 35.
- 17) J. Bufler, M. Abraham, M. Bouvet, J. Simo and W. Gopel : J. Chem. Phys., **95** (1991) 8459.

第6章

X線反射率測定による 銅フタロシアニン超薄膜の構造評価及び導電率との相関

6.1 緒言

第4、5章に於いて、全反射X線回折計を用い、薄膜を構成する有機分子の結晶構造・配向の評価を行ってきた。しかし、薄膜の光学・電氣的性質を決定する他の要因として、膜厚、密度、界面状態等が挙げられる。これら进行评估する手法としてX線反射率測定法があり、近年、半導体材料、磁性材料、超伝導材料等の機能性材料に対してこの手法の応用が注目されている。そこで、本研究ではエネルギー分散型X線反射率測定法を新規に開発し、第3章に於ける周期的無機多層膜の評価により、本手法の性能と特性を検討し、その実用性を立証した。

第5章で、蒸着時に於けるCuPc超薄膜の面内X線回折測定から、膜厚10nm付近に於ける配向変化を観測し、薄膜成長に2段階の素過程が存在することを解明した。本章に於いては、X線反射率測定から、膜厚の異なるCuPc蒸着膜試料の密度、界面状態进行评估することにより、これらの状態と配向変化との関連性を検討した。特に、表面形態に関しては、AFMによる観測も行い、反射率測定から得られるラフネス値との比較から、エネルギー分散型X線反射率測定法の信憑性を検討した。さらに、構造が薄膜の電子物性に及ぼす影響を調べるために、CuPc蒸着膜の導電率の測定を行い、構造-電子物性の相関性を考察し、高品質な有機超薄膜作製に関する検討を行った。

6.2 AFMによるモルフォロジー観測

6.2.1 実験方法

前節にて、X線回折計を用い蒸着時に於ける、CuPc超薄膜の配向変化観測を行った。本実験ではモルフォロジー的にそれを観測するために、異なる膜厚のCuPc蒸着膜を作製し、原子間力顕微鏡 (AFM) による観測を行った。AFM観測用試料はオプティカルフラットSiO₂ガラス (30×50mm) を5mm四方の断片に切り分け、それを基板としたものにCuPcを蒸着して作製した。薄膜作製には汎用蒸着装置を用い、真空度 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa、基板温度30℃、蒸着速度0.032nm/secの条件下で蒸着を行い、膜厚が2nm、5nm、10nm、20nm、30nmの試料を作製した。

AFM測定は、constant force modeによって行った。カンチレバーにSi₃N₄チップを用い、その撓みは光てこ方式によって検出している。測定装置はSEIKO電子工業製のSPA-300ユニットとSPI3700コントローラーを用いた。

6.2.2 結果と考察

Fig.6-1 (a) - (f) に、SiO₂表面と各々の膜厚値に於けるCuPc蒸着膜のAFM像を示す。以下、それぞれの像に対する説明を記す。

- (a; SiO₂表面) 研磨処理によるキズが所々観測され、表面に何も吸着されてないことが分かる。
- (b; 膜厚2nm) 極僅かなCuPc分子が堆積により、SiO₂表面のキズが覆い隠され表面が非常に平滑になる。このことから、CuPc薄膜自体のモルフォロジーは基板のモルフォロジーを反映しないことが分かる。
- (c; 膜厚5nm) 均質な膜の成長が観測されるが、所々に小さな島 (island) が現れている。
- (d; 膜厚10nm) 島自体が横方向に成長し、大きな島が観測され始める。
- (e; 膜厚20nm) 島の数が増えているが、未だ下地に平滑な単層膜部分が観測できる。
- (f; 膜厚30nm) ほぼ全面がこの島で埋め尽くされている。さらに膜厚の大きな試料に対してもAFM測定を行っているが、モルフォロジー的には大きな変化は無かった。

上記の結果から、最初に単層膜が形成され、その上に三次元核が生成しており、明らかに蒸着法で作製したCuPc膜は、第2章で説明した単層上核成長型 (Stranski-Krastanov

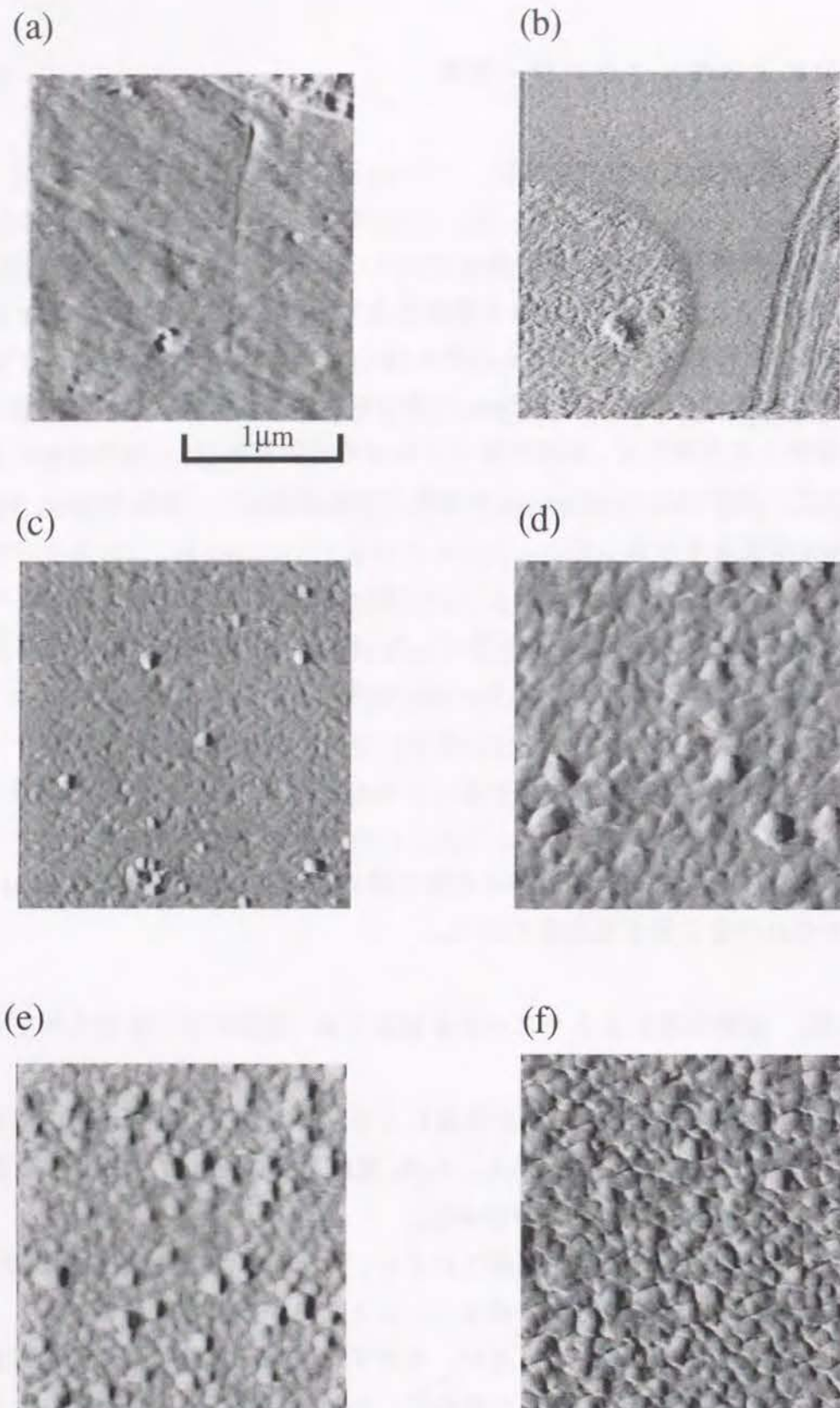


Fig.6-1 CuPc 蒸着膜の AFM 像 (2μm × 2μm)

(a) : SiO₂ 基板 (b) : 膜厚 2nm (c) : 膜厚 5nm
 (d) : 膜厚 10nm (e) : 膜厚 20nm (f) : 膜厚 30nm

Type) を形成して成長していることが分かる。故に、CuPc 蒸着膜成長は単層成長と島成長の少なくとも 2 段階の素過程の存在が判明しており、この結果が、X 線回折で観測された膜厚 9nm に於ける分子配向の変化を反映していると思われる。一般的に、単層成長は基板と薄膜分子の相互作用が強い場合に生じやすく、島状成長は薄膜分子自身の凝集力が強い場合に生じることが知られている。このため、AFM 観測から、蒸着初期過程に於いて CuPc 分子が SiO₂ 基板の相互作用を強く受け、後に基板との相互作用が弱くなることが分かる。また X 線回折測定から、膜厚 9nm に於いて a タイプ配向結晶の密度が増加する結果を得ており、分子状態とモルフォロジーがある相関性を持っていることが分かる。即ち、a タイプ配向結晶の密度は、単層成長時には小さく、島成長時には大きいことが示唆される。

6.3 CuPc蒸着膜のX線反射率測定

6.3.1 実験

第5章に於いて、CuPc蒸着膜の構造及び物性の膜厚依存性の評価を行った。本測定は、その一環として、CuPc蒸着膜の密度・膜厚及び界面状態に関する評価を、X線反射率測定法を用いて行った。測定用試料は、光学研磨した SiO_2 ガラスとそれを基板としてCuPcを蒸着した薄膜試料である。蒸着は汎用蒸着装置を用い、真空度 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{Pa}$ 、基板温度約 30°C 、蒸着速度 0.032nm/sec の条件下で行った。膜厚及び蒸着速度は水晶振動子膜厚モニタ計で計測し、 $D_{\text{osc}} = 5 \text{nm}$ 、 20nm の試料を作製した。ここでは、反射率測定から求まる実際の膜厚と異なる可能性があるため、膜厚計から得られる膜厚値を D_{osc} で表すことにする。

反射率測定に用いた入射白色X線の出力は、電圧を 60kV に固定し、電流に関しては測定毎に $0 \sim 60 \text{mA}$ の範囲で変更して行った。また、検出器には広範囲のエネルギー領域を測定できるGeタイプのSSDを用いた。試料に対する入射角は、全反射臨界エネルギーが 18keV 程度になるよう $\phi = 0.1^\circ$ 程度に、検出器側も対象反射条件下にするために $\theta = 0.1^\circ$ に固定した。

また、観測された表面ラフネス値の正確さを確認するために、反射率測定を行った試料に対して、constant height modeによるAFM測定を行い、AFM装置に付属のソフトから、表面ラフネス値を算出した。

6.3.2 結果と考察

まず、 SiO_2 基板自体の密度及び表面状態を評価するため、基板の反射率の測定を行い、作製したプログラムにより解析を試みた。測定時の入射角は $\phi = 0.115^\circ$ である。反射率測定(理論計算含む)及びAFMのトポグラフィー像をFig.6-2に示すが、フィッティングの結果は全エネルギー領域に渡り良好である。このフィッティングに用いたパラメーターから、 SiO_2 ガラスの密度と表面のラフネスの値が得られ、それぞれ 2.20g/cm^3 及び 1.3nm であることが判明した。特に、 SiO_2 ガラスの密度は文献値¹⁾とほぼ同一の値を示し、X線反射率測定法の正確さを確認した。一方、ラフネスに関しては、AFM測定から得られる値が 0.67nm であり、反射率測定から得られる値と約48%ほど異なる。この違いは、AFM探針の形状が原因と考えられる。AFM探針の先端は曲率半径が 50nm 程度の球状であることが電子顕微鏡等で確認されており、局所的な凸凹のZ軸方向の測定は

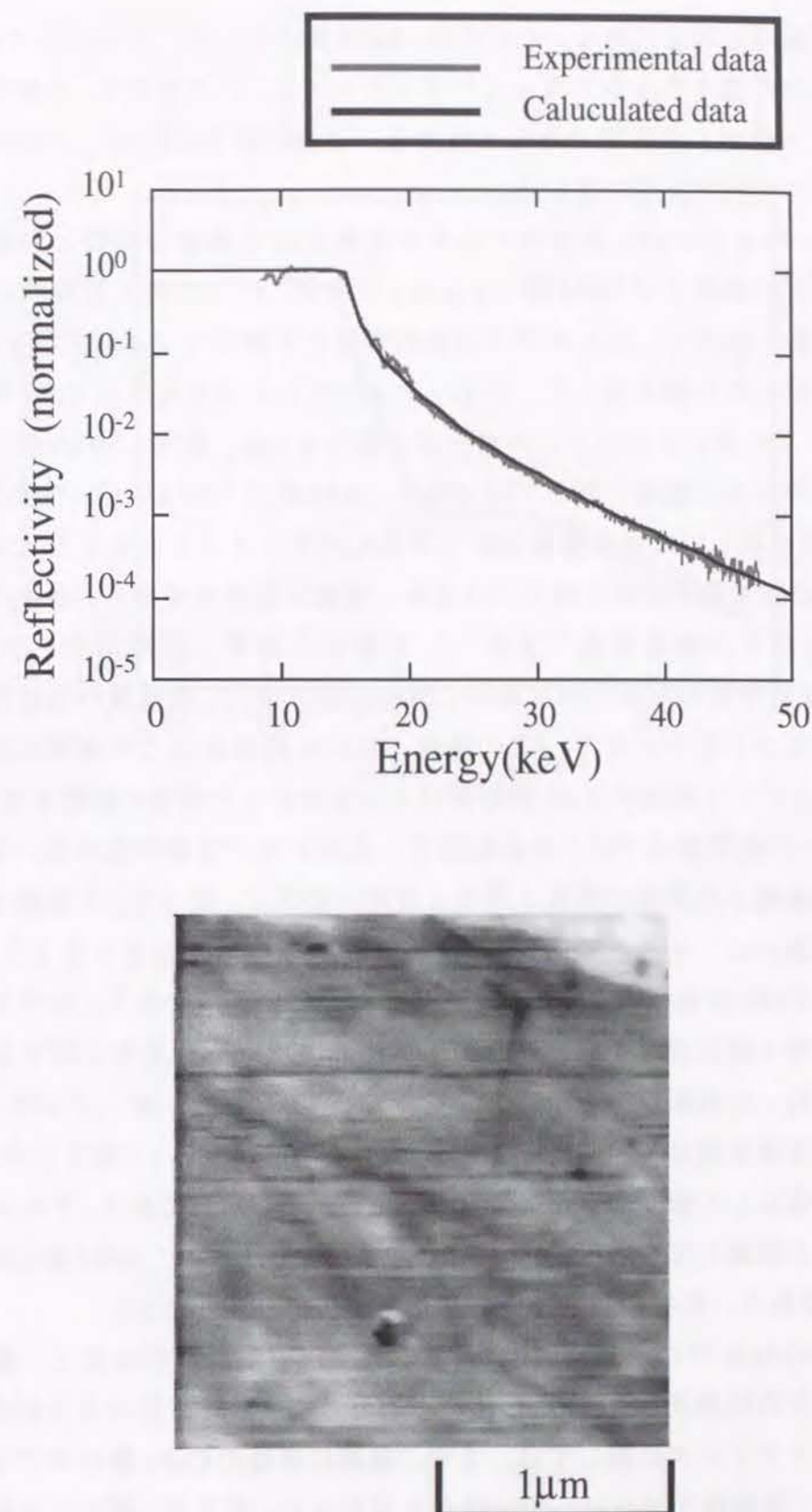


Fig.6-2 SiO_2 基板のX線反射率とAFM像 ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)

かなり困難であると考えられる。そのため、AFM測定から得られたラフネス値は、反射率測定で得られた値より小さくなったと考えられる。この考察から、反射率測定から得られたラフネス値がより正確であると見なし、以後の解析に於いて、 SiO_2 基板のパラメーターはこのデータを用いている。

次に、 $D_{\text{osc}}=5\text{nm}$ の CuPc 蒸着膜に対する X 線反射率測定の結果と、最も一致したフィッティングの結果及び AFM 像を Fig.6-3 に示す。ここでの入射角は $\phi=0.110^\circ$ である。反射率計算に於いて、 SiO_2 ガラス基板の密度と界面のラフネスに関するデータは、上の結果から得られた値を用いた。フィッティングから求められる CuPc 層のモデルを Fig.6-5 (a) に示すが、そのパラメーターは、膜厚 8.5nm 、密度 1.50 g/cm^3 、表面のラフネスは 2.0nm である。密度に関してはバルク ($\alpha\text{-CuPc}$; 1.62 g/cm^3) の値よりやや小さく、一方、膜厚に関しては水晶振動子から得られたデータよりもかなり大きいことが分かった。膜厚に関する正確さを解析するため、密度と膜厚の積から、各々の測定法による単位面積当たりの吸着質量を求めた。計算した結果、膜厚計から得られる値は 0.81mg/cm^2 、反射率法から得られる値は 1.28 mg/cm^2 であり、吸着量の値は計測法によってかなり異なることが分かった。(この場合、約 60% 異なる。) この結果に関しては、第 5 章で説明したことと関連するが、膜厚計は水晶振動子上の薄膜の膜厚を計測するため、数 nm オーダーの膜厚領域では、水晶振動子と基板表面の吸着係数の違いを反映し、膜厚計は実際の基板上の薄膜の膜厚と異なる可能性がある。従って、本実験での計測法による膜厚値の違いは、その吸着係数の違いを如実に反映した結果と考えられる。

$D_{\text{osc}}=5\text{nm}$ の CuPc 蒸着膜の表面ラフネスは 2.0nm という値であり、かなり平滑な表面である。第 5 章で既に述べたが、膜厚 5 及び 10nm の CuPc 蒸着膜に対する AFM 像も、同様に平滑で均一な表面状態を示しており、反射率の結果と一致している。また、この膜厚値に於ける蒸着膜は X 線回折のデータから結晶化度が低いと考えられるが、反射率の結果は膜全体として密度がバルクよりも小さいことを示しており、アモルファス CuPc の密度の低さを示唆している。また、表面ラフネスに関しては、AFM 測定から得られた値が 1.45nm であり、反射率測定で得られた値より約 28% 小さい。

最後に $D_{\text{osc}}=20\text{nm}$ の CuPc 蒸着膜に対する X 線反射率測定の結果と、最も一致したフィッティングの結果及び AFM 像を Fig.6-3 に示す。実験時に於ける入射角は $\phi=0.118^\circ$ である。フィッティングに関しては、まず、最初に単層の CuPc 膜のモデルで様々な計算を試みたが、実験値との良い一致は見られなかった。そこで、新たに 2 層モデルを立て、Fig.6-4 に示す最適なフィッティングを得た。この結果から導かれるモデルを Fig.6-5 (b) に示す。ここでは簡便のため、CuPc 薄膜の上部の層を CuPc1 層、下部の層を CuPc2 層と呼ぶことにする。各々の層のパラメーターは、CuPc1 層に関して、その密度

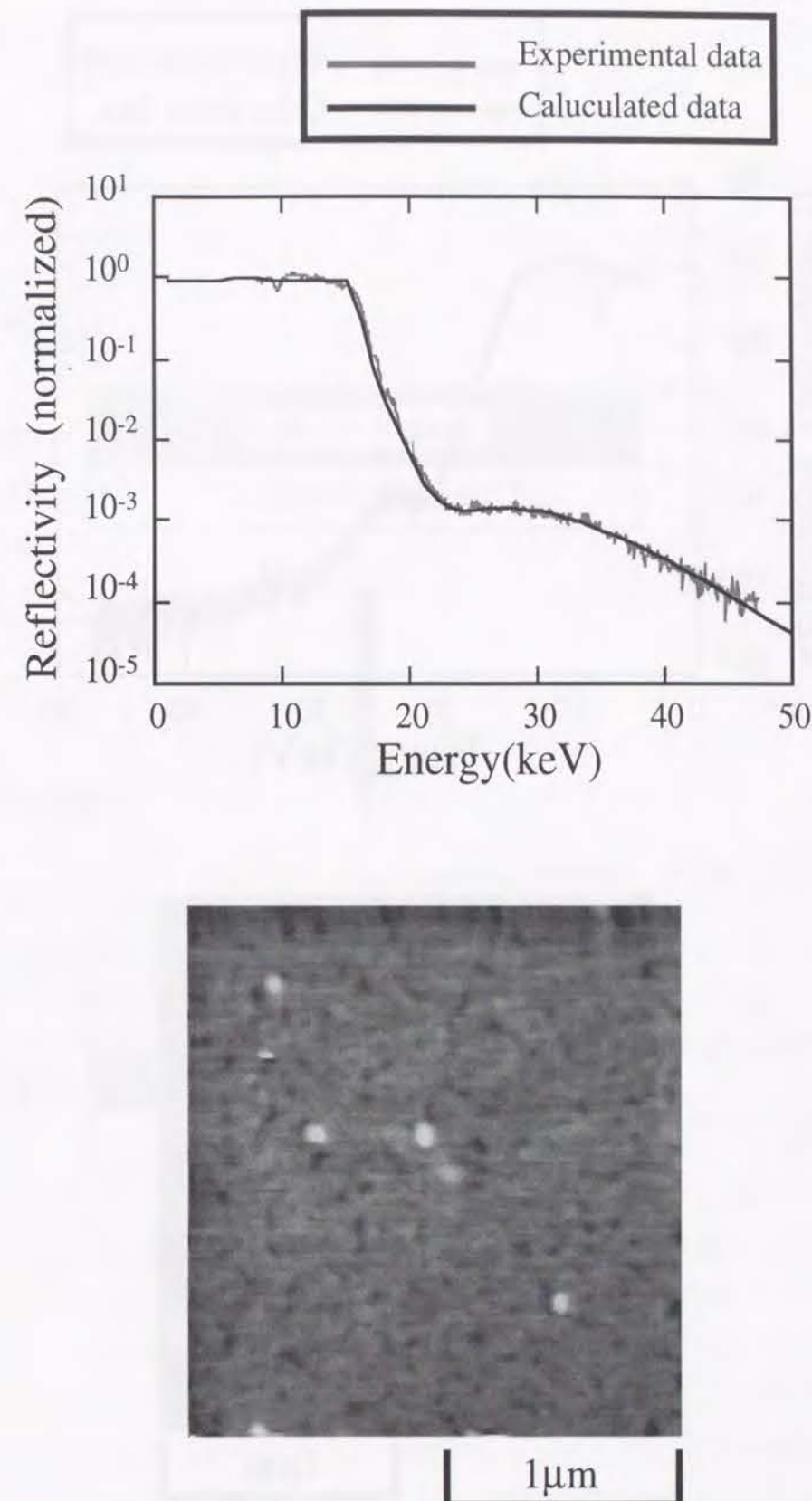


Fig.6-3 $D_{\text{osc}}=5\text{nm}$ の CuPc 蒸着膜の X 線反射率と AFM 像 ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$)

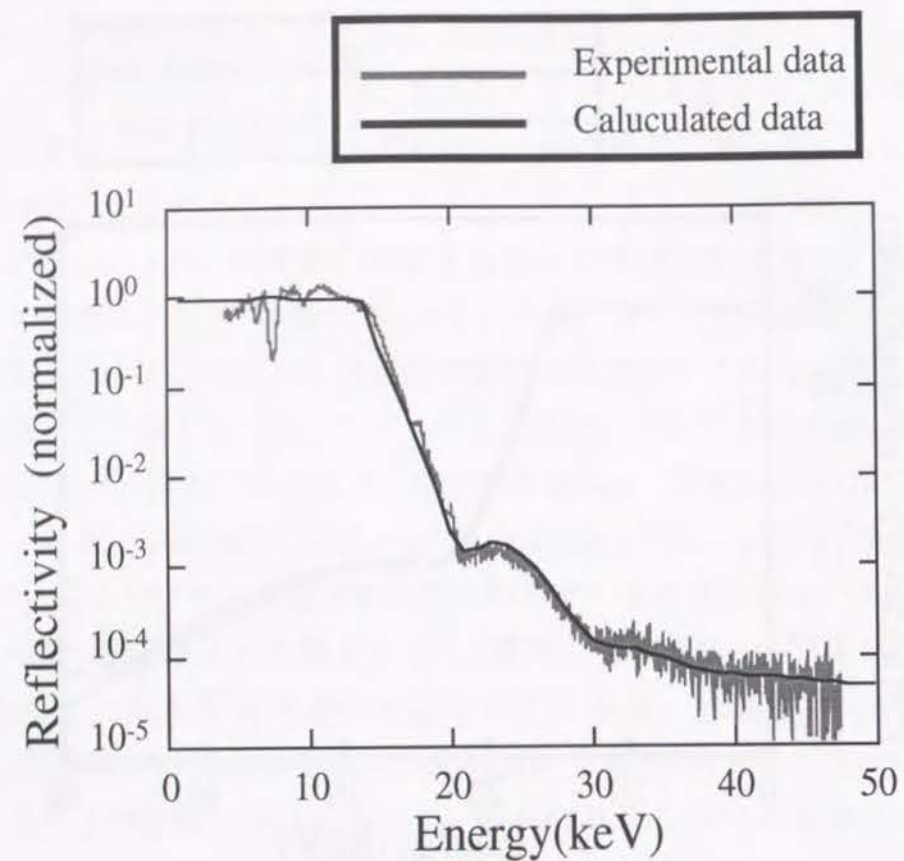
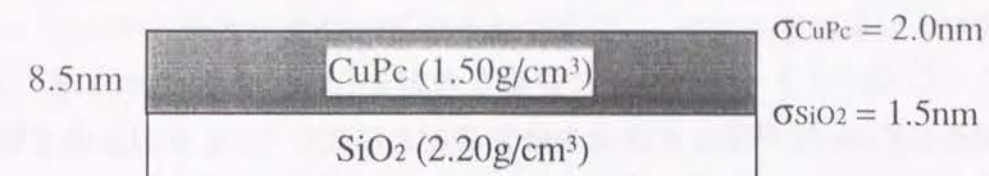


Fig.6-4 $D_{osc}=20\text{nm}$ の CuPc 蒸着膜の X 線反射率と AFM 像 ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$)

$D_{\text{quartz}}=5\text{nm}$



$D_{\text{quartz}}=20\text{nm}$

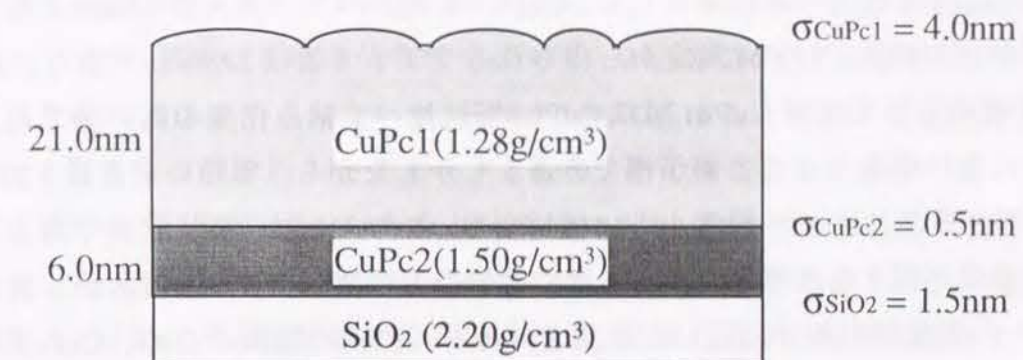


Fig.6-5 X 線反射率測定から得られる CuPc 蒸着膜の層構造のモデル

が 1.28 g/cm^3 、表面のラフネスが 4.0 nm 、膜厚が 21.0 nm であり、CuPc2層では、密度が 1.50 g/cm^3 、CuPc1層とCuPc2層との界面のラフネスが 0.5 nm 、膜厚が 6 nm である。

この反射率の結果から求められるCuPc蒸着膜の単位面積当たりの総吸着質量は 3.58 mg/cm^2 であり、膜厚計から計算される値は 3.24 mg/cm^2 である。両者の違いは9%程度しかなく、 $D_{\text{osc}}=5 \text{ nm}$ の試料の場合に比べ、膜厚計は比較的正確な値を与えていると考えられる。従って、この結果は表面状態の違う蒸着初期段階に於いてのみ基板と水晶振動子上の吸着量は異なり、完全に両者の表面を覆った後は同量のCuPc分子が付着していることを示唆している。

次に、各々の層のパラメーターを基に詳細な考察を行う。まずCuPc2層の密度が、 $D_{\text{osc}}=5 \text{ nm}$ の試料のCuPc層の密度とほぼ一致することに気付く。これは、蒸着初期に形成された単層成長部分が、その構造を変化させずに残っていることを示している。そして、その膜厚が約 6 nm と若干薄くなったことから、膜の成長と共に単層部分の領域が小さくなったことが示唆される。しかし、このようなパラメーターに関しては、細かい蒸着条件等に左右されると考えられ、詳細な議論はここでは出来ない。一方、CuPc1層に関しては、AFM測定からCuPc蒸着膜が単層上核成長型 (Stranski-Krastanov Type) を形成して成長することが判明しており、即ち、島状成長した部分であると見なすことが出来る。また、これを裏付ける結果として、CuPc1層表面のラフネスが 4.0 nm と非常に大きいことが挙げられる。(AFM測定から得られるラフネス値は 2.96 nm であり、約26%異なる。) X線的な評価ではCuPc1層はCuPc2層に比べ、結晶化度の高い層であり、密度はバルクに近い値をとることが予測できる。しかしながら、実際の密度は 1.28 g/cm^3 とCuPc2層の密度に比べ17%程度小さい値になる。このことは、島状成長であるための膜の不均一さに起因すると考えられる。島の部分のみに関しては、微結晶から構成されるので、その密度はバルクに近いと推察されるが、島間の隙間のため、CuPc1層全体としての密度が下がっていることが考えられる。

以上、エネルギー分散型X線反射率測定を用い、CuPc蒸着膜は密度の低い上部の層と、密度の高い下部の層から構成されること、そして、それらの具体的な構造を明らかにした。このような構造的変化の膜厚依存性は、X線回折、AFM測定からも観測されており、本測定により、明らかにそれらを確認した。また、表面ラフネスに関しては、全試料に対して、AFM測定と反射率測定との比較を行ったが、約 $0.5 \sim 1 \text{ nm}$ の範囲で、反射率測定の法が大きな値となった。このことは反射率測定が、より感度良く界面状態を評価できることを意味している。

6.4 導電性評価

6.4.1 実験方法

実験は汎用蒸着装置とそれに組み込んである面内導電率測定セルを用いて、蒸着と面内電流測定を同時に行った。純度の効果を調べるために、CuPc蒸着試料には昇華精製したものと未精製のものを用いた。基板は楕形電極付きの SiO_2 ガラスを用い、蒸着は真空度 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ 、基板温度約 30°C の条件下で行い、その過程に於いて面内電流測定を行った。

電気導電率測定は 100 V の電圧を楕形電極間に印加して行った。電極間のギャップは $100 \mu\text{m}$ であるため、それにかかる電界は 10 kV/cm となる。装置の詳細は第2章で既に説明してあるため、ここでは割愛する。

6.4.2 結果と考察

最初に精製したCuPc試料を用いて実験を試みた。Fig.6-6に膜厚及び電流値の時間依存性を示す。膜厚モニタ計により得られた膜厚は、シャッターを開けた後時間とともに増加していくが、電流は異なる依存性を示すことが分かる。まず吸着が開始された直後、暫くは電流の増加は観測されないが、膜厚が 2 nm に達すると急激に電流値が上昇し始める。そして電流値は膜厚約 7 nm でピークとなり、その後に徐々に減少していく。このような電流値の時間(膜厚)変化はかなり特異的であり、今までに報告されたことはない。しかしながら、本実験に於いて同様の傾向は様々な条件下で観測され、再現性のある現象である。上記のような電流値の時間依存性は、時間経過又は膜厚増加の2つの要因が根本的に考えられる。これらの違いを明らかにするため、膜厚増加中に基板への蒸着を止めて電流値の時間依存性を測定した。実験に於いては、この条件を統一し、電流値のピークが現れた後、暫くしてシャッターを閉じ、一定時間後再びシャッターを開けるようにした。

Fig.6-7 (a) は、精製CuPc試料を用い、蒸着速度 0.4 nm/min の条件下で観測した典型的な電流及び膜厚の時間依存性である。シャッターを閉じている間、即ちCuPc分子の基板への吸着が停止している間に、電流値は急激に減少することが分かる。その後、再びシャッターを開けると、それが徐々に上昇する。同様の実験を蒸着速度をさらに上げたもの(蒸着速度 4 nm/min)に対して行った。Fig.6-7 (b) にその結果を示すが、電流値の時間依存性が若干異なることが分かる。この場合、シャッターを閉じた時の電流値の

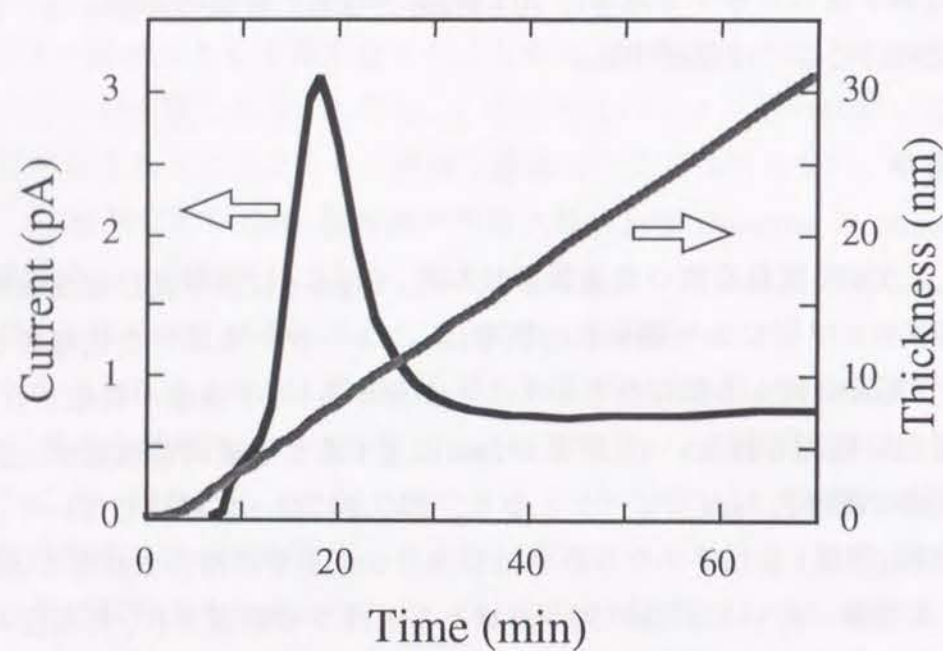
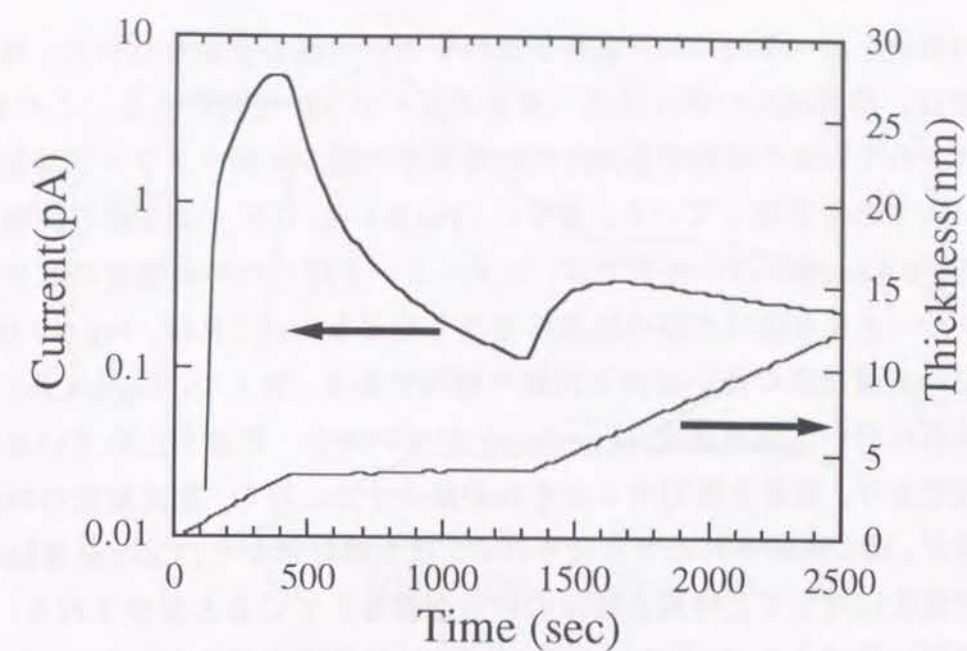


Fig.6-6 典型的な CuPc 蒸着膜の面内電流値及び膜厚の時間変化

(a) : Evaporation rate ; 0.4nm/min



(b) : Evaporation rate ; 4nm/min

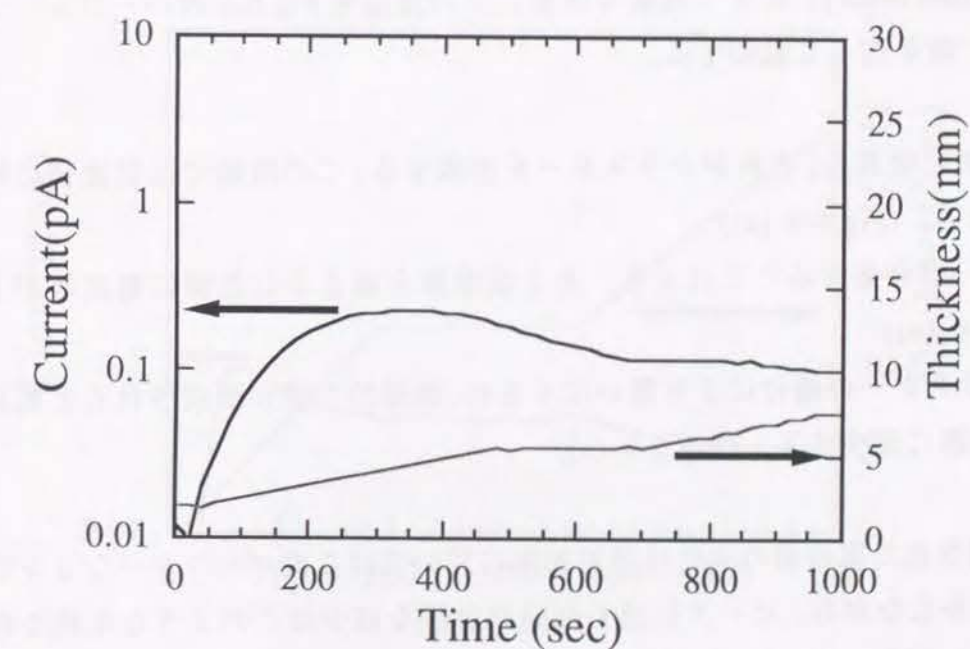


Fig.6-7 精製試料に於ける CuPc 蒸着膜の電流値及び膜厚の時間変化

減少速度は比較的小さくなり、シャッターを再び開けた時の電流の増加も殆ど観測されない。

次に、純度の効果を調べるために、未精製試料を用い同様の測定を行った。同じ蒸着速度の条件下では、精製試料の場合に比べ導電率値が小さい傾向にある。この事実は、未精製試料に含まれている不純物が面内方向の導電率の減少を促すトラップ増加にある程度寄与していることを示唆している。さらに、Fig.6-8 (a) に示すように不純物試料を用い、蒸着速度が0.4 nm/minの条件下では、シャッターを閉じた時の電流の減少速度は小さく、再びシャッターを開けた時の電流の増加も殆どない。これは、Fig.6-7 (b) に示す精製試料を用い蒸着速度の速い場合と同様の傾向である。加えて、Fig.6-8 (b) に示すように不純物試料に於いて蒸着速度 (4 nm/min) が速い場合、蒸着を止めている間の電流値はほぼ一定であり、蒸着を再開するとそれが減少する。即ち、電流変化の時間依存性に関する要因が、殆ど凍結されたと考えられる。以上の結果から、CuPc蒸着膜の導電率の特異な時間変化に対して、時間と膜厚の両者が寄与していると推察される。

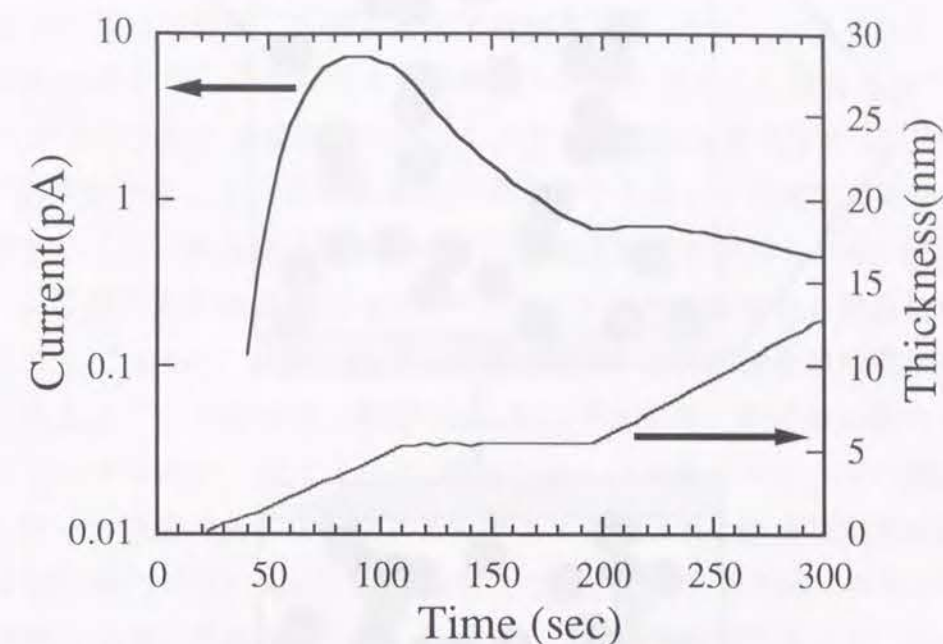
蒸着極初期過程に於ける CuPc 膜の成長機構に関して多くの報告が成されているが、最も有力なのがクラスター成長機構 (cluster growth mechanism) である。それ故、本測定に於いて観測された蒸着初期 (~2nm) の面内電流の変化は、単純なパーコレーション理論³⁾ (percolation theory) により理解できる。この理論を Fig.6-9 のパーコレーションモデルを用い、順を追って説明する。

- (1) 分子が基板に吸着し、それがクラスターを形成する。この段階では電流値の増加は観測されない。(Fig.6-9 (a))
- (2) クラスターが合体することにより、ある膜厚値を越えると急激に電流値が上昇する。(Fig.6-9 (b))
- (3) 表面がクラスターの結合により覆い尽くされ、連続的な膜が形成されると電流値の増加率は急激に減少する。(Fig.6-9 (c))

本実験で観測された電流値の変化は蒸着初期に於いてはこのパーコレーション理論は適用出来る。しかしながら、ピークに達した後の急激な減少はこのような単純な理論では説明出来ない。即ち、他のメカニズムが関与していることが考えられる。以下に、今までのデータから推察される2つの要因を述べる。

最初に、酸素ガスの影響を考察した。CuPc 薄膜の導電率は、 O_2 や NO_2 のような酸化ガスに対して、ppm のオーダーのドーピングで大きく変化することが報告されている⁴⁻⁷⁾。特に膜が薄い段階に於いては、ガスの膜中への分散が速く、導電率のガスに対する

(a) : Evaporation rate ; 0.4nm/min



(b) : Evaporation rate ; 4nm/min

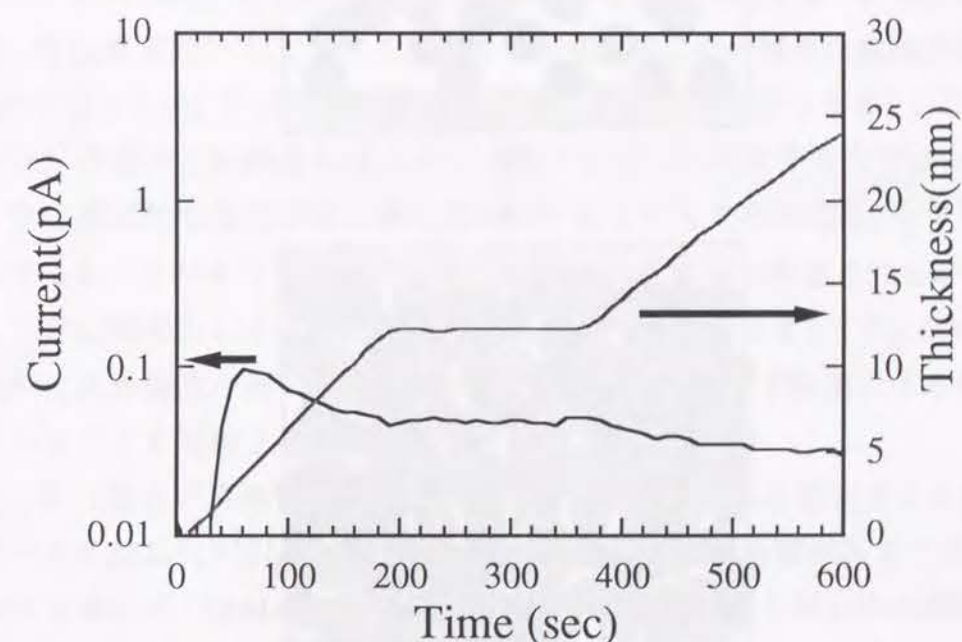


Fig.6-8 未精製試料に於けるCuPc蒸着膜の電流値及び膜厚の時間変化

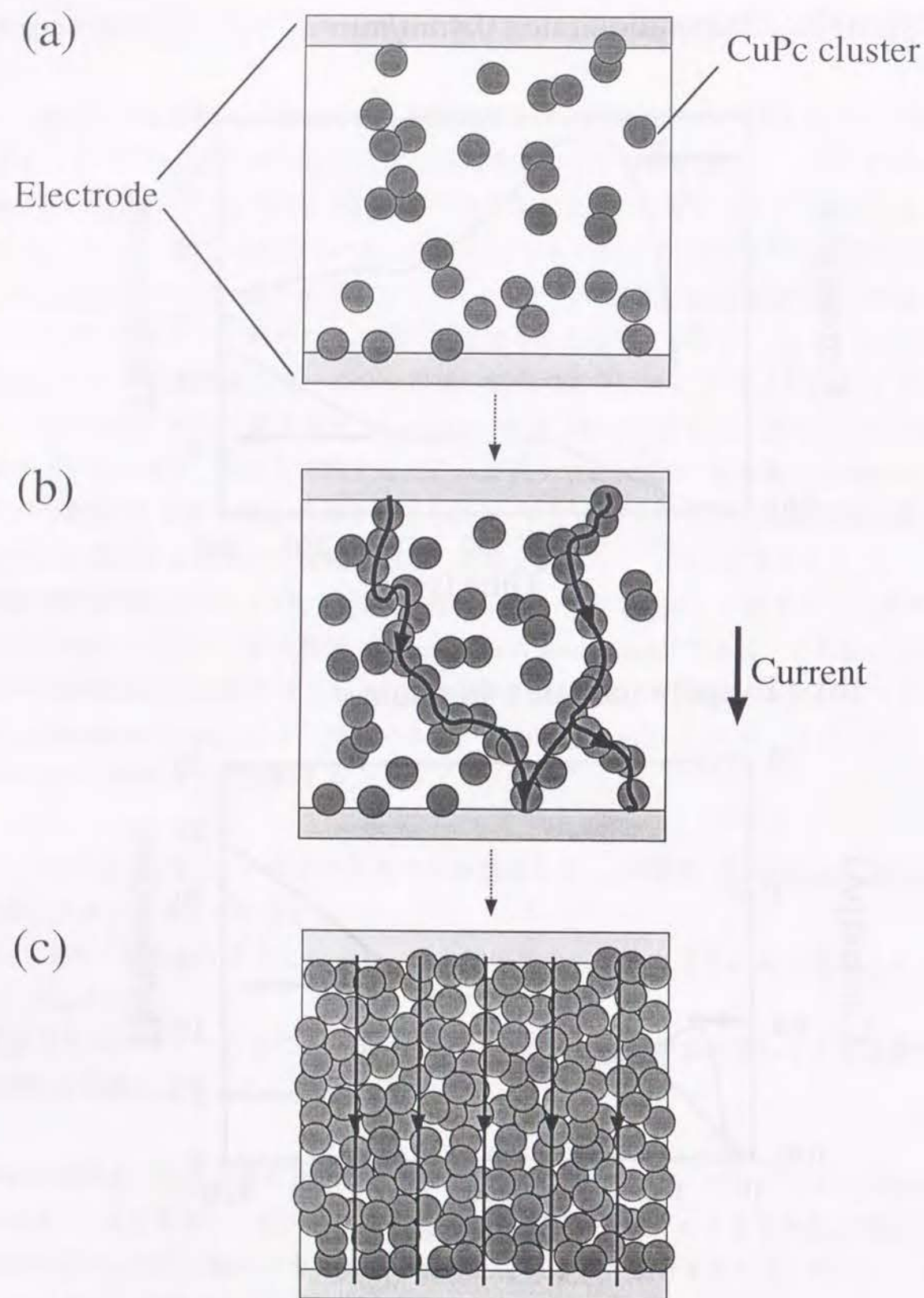


Fig.6-9 蒸着過程の導電率変化に対するパーコレーションモデル

感度が非常に良いと考えられる。故に、そのガスが原試料に取り込まれており、蒸着時に於いて蒸着源から CuPc 分子と同時に飛び出すと仮定すると、蒸着初期時に於ける電流値の異常上昇は十分起こり得ることと推察される。そして、シャッターを閉じている時の電流値の減少も、膜からガスが脱離していると考えたと説明可能である。しかし、この考察では少なくとも電流値に対して何らかの時間依存性があることになり、Fig.6-8 (b) に示すような、完全に膜厚変化だけが寄与するような変化は説明できない。

次の要因として、膜成長過程に於ける構造的な変化が挙げられる。既に前節で説明したように、X線による構造測定から、アモルファス的な状態から結晶化度の高い状態への変化、そして AFM によるモルフォロジー測定から、平滑な膜状態から島状態へ変化が観測された。これらの変化は膜厚 10nm 付近で起こり、電流値の異常な変化が生じた膜厚値とオーダー的に一致する。今、構造とモルフォロジーの2つの要因が挙げられているが、同一の物質であるならば、アモルファス時より、結晶時の方が導電率が高いことが一般的に知られている。上記の結果だと、アモルファス時に導電率が高く、結晶時にそれが低くなり、矛盾が生じる。そのため、構造的な要因よりも、モルフォロジー的な要因が大きく電流値の減少に影響を与えていると考えられる。

蒸着初期過程に於いて、CuPc 膜はアモルファス的な状態であり、膜質も均一である。このため、面内方向に電流が流れるための大きな障壁はないが、膜の結晶化度が大きくなると、自己凝集力によりグレイン境界が発生する。その境界は電流が流れる際の障壁 (barrier) となるため、面内導電率が減少することが十分推察できる。ここで大事な点は、アモルファス層の上に結晶化度の高い層が独立して成長するのではなく、Fig.6-10 に示すように構造的な変化が膜全体に及んでいるということである。今までのデータを併せ考察すると、このような構造の変化は時間の経過により促進されるが、吸着分子の増加による自己凝集力によっても促進されると考えられる。また、Fig.6-8 (b) に示す、不純物試料で蒸着速度が速い場合に於いては、何らかの影響で時間による構造の変化が凍結していることが示唆される。

以上、面内電流の異常変化に対して、外因的な要因である酸化ガスの影響と、内因的な要因である結晶化が引き起こすモルフォロジー変化の影響があることを述べた。後者の変化は X 線回折・AFM によって確認しており、電流変化と何らかの相関性があると考えられる。また、ガスの影響に関しては、現時点で確認できないが、十分要因となる可能性がある。その他にも、蒸着初期時に於ける分子自体のコンフォーメーションの変化 (アルカン分子で観測されている⁸⁾)、分子の表面マイグレーションによる影響も電流上昇の原因として考えられる。この問題を究明することは、今後に残された課題である。

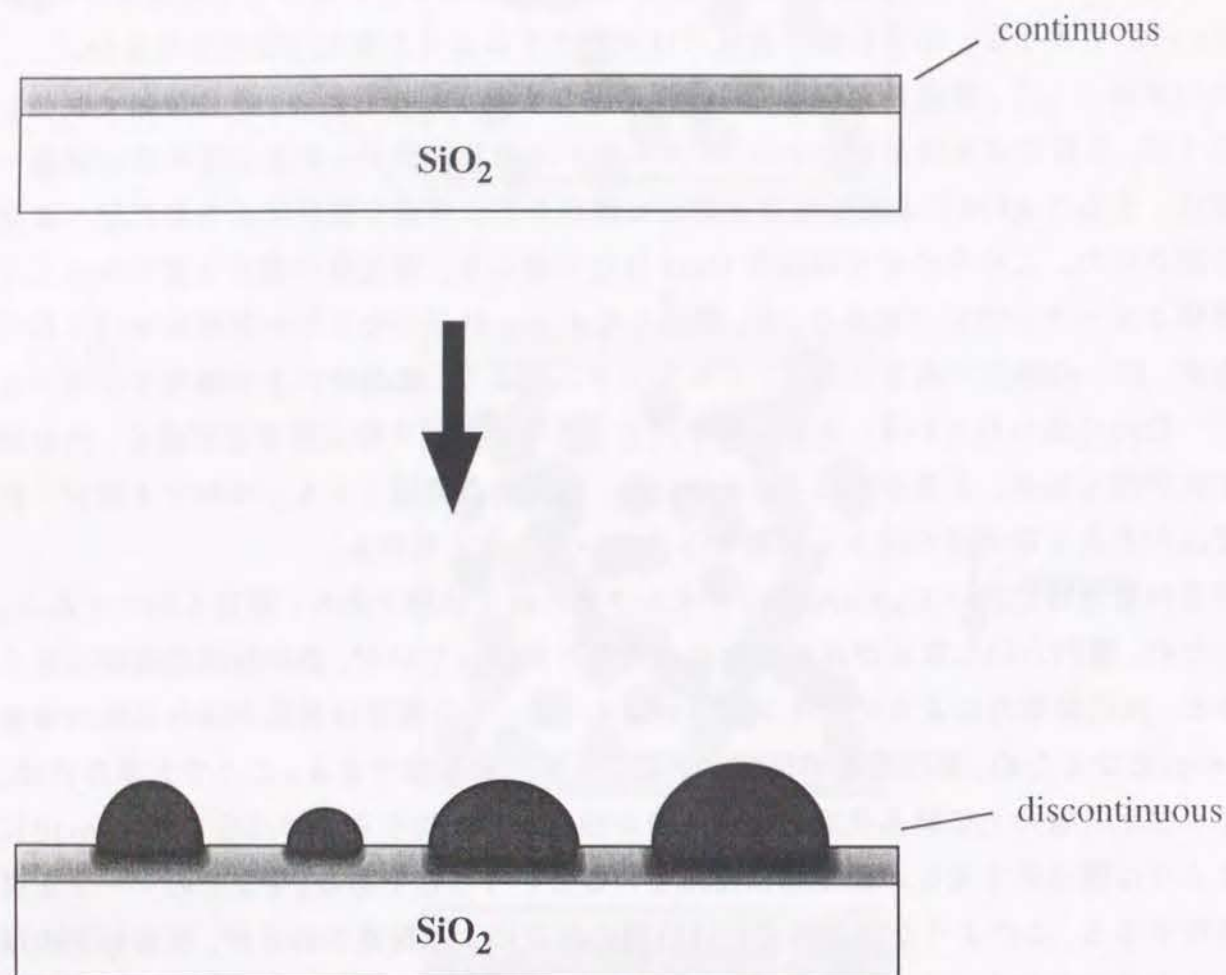


Fig.6-10 蒸着初期過程に於ける薄膜構造の変化

6.5 結論

本研究に於いて、初めてエネルギー分散型X線反射率測定法を開発し、高品質な有機超薄膜を作製するための基礎的研究として、CuPc蒸着膜の反射率測定を行った。又、観測された超薄膜の構造変化と電子物性の相関性を評価するため、蒸着時"その場"面内電流測定を行った。以下、本章での研究から得られた結果を記す

- (1) AFMによるモルフォロジー観測から、膜の成長過程に於いて単層成長と島成長の少なくとも2段階の素過程の存在が判明した。この結果はX線回折で観測された膜厚9nmに於ける超薄膜構造の変化を反映していると考えられる。
- (2) CuPc/SiO₂のX線反射率測定から、密度の低い上部のCuPc1層(1.28 g/cm³)と密度の大きい下部のCuPc2層(1.50 g/cm³)から蒸着膜が構成されることを明らかにした。また、CuPc2層のラフネス(2nm)が小さく、CuPc1層のラフネス(4nm)が非常に大きいことから、AFM測定の結果と同様に単層上に島状成長するStranski-Krastanov Typeの膜形成が起こることが示唆された。
- (3) 蒸着時の面内電流測定から、膜厚数nmに於いて導電率の異常な上昇が観測された。この現象が発生する主な理由としては、外因的な要因であるドーピングガスの影響と内因的な要因である薄膜の構造変化が挙げられる。後者の変化はX線回折・AFMによって確認しており、電流変化と何らかの相関性があると考えられる。また、ドーピングガスの影響に関しては現時点では解明できておらず、今後に残された課題である。

参考文献

- 1) 田中政直：“電気材料”（電気書院、1990）第2章。
- 2) P. S. Vincett, Z. D. Popovic and L. McIntyre : Thin Solid Films, **82** (1981) 357.
- 3) J. P. Cleric, G. Giraud, J. M. Laugier and J. M. Luck : J. Phys., A **18** (1985) 2565.
- 4) B. Bott and T. A. Jones : Sens. Actuators, **5** (1984) 43.
- 5) C. L. Honeybourne, R. J. Ewen and C. A. S. Hill : J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **80** (1984) 43.
- 6) T. A. Jones and B. Bott : Sens. Actuators, **9** (1986) 27.
- 7) H. Wohltjen, W. R. Barger, A. W. Snow and N. L. Jarvis : IEEE Trans. Electron. Devices, **32** (1985) 1170.
- 8) S. Taki, K. Ishida, Hi. Okabe and K. Matsushige : J. Crystal Growth, **131** (1993) 13.

第7章

総括

本論文では、機能性有機超薄膜の作製を目的とした基礎研究として、従来の角度分散型X線分析法に比べ、簡便に超薄膜の構造・物性の測定が可能な全反射X線分光法の開発を行い、その手法を用いて直鎖状有機分子 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 、大環状 π 電子系有機分子CuPc蒸着膜の構造・物性の分析を行い、分子配向制御法、構造-電子機能相関について検討した。以下、第2章から第6章までに記した研究結果を総括する。

第2章では、本研究で分子配列技術として用いた真空蒸着法の原理と、実験に用いた真空蒸着装置、導電率測定回路及び昇華精製装置の構成及び特性について述べた。

第3章では、新規に開発した"エネルギー分散型X線蛍光・(面内)回折法"と"エネルギー分散型X線反射率測定法"の原理及び装置構成について説明している。また、これらの手法の超薄膜材料に対する有用性を評価するため、エネルギー分散型X線面内回折法に対しては、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜からの回折線を測定し、高S/N比のX線回折プロファイルを得ることに成功した。一方、エネルギー分散型X線反射率測定法に関しては、 $(\text{W/C})_{12}/\text{Si}$ 無機多層膜を初めて適用し、観測された反射率と理論計算の満足いく一致を得、実用に耐え得る評価法である確信を得た。

第4章では、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ を蒸着試料とした有機超薄膜構造の温度変化及び蒸着時の"その場"観測を、全反射X線回折装置を用いて初めて行った。その結果、蒸着膜の面内構造を初めて観測し、面内タイプX線回折計が動的な観測に対しても優れた性能を示すことが明らかとなった。また、パラフィン超薄膜の蒸着時及び熱処理時の配向変化を追うことで、以下に記す直鎖状有機分子の分子配向挙動に関する知見を得た。

蒸着膜に対し、大気圧下に於ける融点温度以下の熱処理を行った結果、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子のc軸が平行から垂直への再配向挙動を示した。その過程に於いて層構造の規則性はあるが、ラテラル・パッキング (lateral packing) の規則性はない液晶のスメクティック相と同様な状態を示すことが示唆された。さらに同様の熱処理を高真空下で行い、殆どの $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子が昇華することが判明し、ガス分子が蒸着分子の挙動に大きく影響すること、そして蒸着直後膜の分子は極めて不安定な、乱れた状態にあることが示唆された。また、分子の(010)面が基板面と比較的相互作用が強いことも明らかとなった。

次に、蒸着時に於ける、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 超薄膜の"その場"面内X線回折測定を行い、分子配向の膜厚依存性を追った。その結果、膜厚約50nmを境に平行配向分子の密度の減少、垂直配向分子の密度の増加が観測され、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子の配向状態には、分子-基板間相互作用の変化を反映した膜厚依存性があることを明らかとした。

第5章では、より機能性の期待される高配向性有機超薄膜を作製するために、有機半導体であるCuPcを試料として用い、その蒸着過程に於ける超薄膜からの回折・蛍光X線の同時検出による、吸着係数・構造変化の評価を行った。解析の結果、次のような結論を得た。

CuK α 蛍光X線強度の観測から、蒸着極初期過程 (数nm) に於いて、基板の表面状態の変化を反映した吸着係数の変化を顕著に観測した。一方、X線回折データより、a及びbタイプの最低2種類の配向状態がCuPc蒸着膜中に存在することが明らかとなった。また、蒸着中に得られた面内X線回折プロファイルを追うことにより、膜厚約9nmで、基板との相互作用の弱화를反映したと推察されるaタイプ配向結晶密度の増加を観測した。これより、a及びbタイプ配向の他に、 SiO_2 基板の影響を強く受けた分子の状態、即ちCuPcのアモルファス状態が膜厚約9nm以下の領域に存在することが示唆された。

第6章では、エネルギー分散型X線反射率測定法を用い、高品質な有機超薄膜を作製するための基礎的研究として、CuPc蒸着膜の膜厚・界面状態・密度の評価を行った。又、観測された超薄膜の構造変化と電子物性の相関性を評価するため、蒸着時"その場"面内電流測定を行い、以下の結論を得た。

CuPc/ SiO_2 のX線反射率測定から、CuPc膜が不均一で低密度な上部の層と均一で高密度な下部の層から構成されることを発見し、膜の成長過程に於いて単層成長と島成長の2段階の素過程の存在することを明らかにした。この2段階成長は、AFMによるモルフォロジー観測、X線回折による配向変化観測によっても確認されている。また、蒸着時の面内電流測定から、膜厚数nmに於いて導電率の異常な上昇が観測された。この現象が発生する主な理由としては、外因的な要因である酸化ガスの影響と内因的な要因である薄膜の構造変化が挙げられる。後者の変化はX線回折・X線反射率測定によって確認しており、電流変化と何らかの相関性があると考えられる。また、ドーピングガスの影響に関しては現時点では解明できておらず、今後に残された課題である。

以上述べたように、本研究で、全反射X線分光法の超薄膜材料の構造・物性評価に対する有用性を検討し、その十分な性能を確認した。さらに本手法を有機蒸着膜に適用し、従来の評価法では得られない分子配向制御法・構造-物性相関に関する多くの新たな知見を得ることが出来た。今後、高品質の機能性有機超薄膜を開発する上で、この全反射X線分光法の利用が必要不可欠である事を、本研究に於いて明確に示した。

Appendix

全反射X線光電子分光法による 超薄膜材料の物性評価

A.1 緒言

材料の物性を評価する手法としてX線光電子分光法(XPS)、紫外光電子分光法(UPS)が注目されている。近年、これらは有機超薄膜に対しても利用されており、WaldropらはMg/t-(CH)_xの接合をXPS法により調べている^{1,2)}。また、J. BuflerらはPc系の蒸着膜に対し、ガスのドーパントによる電子準位の変化を紫外光電子分光法に評価している³⁾。本研究で用いた全反射X線光電子分光法(total reflection x-ray photoelectron spectroscopy; TXRPS)は、超薄膜材料に対し電子状態・組成を感度良く測定できる手法である。本章では、この全反射光電子分光法の原理、及びその超薄膜試料に対する応用について述べる。試料には、本研究で一環的に用いてきたCuPc超薄膜、そして有機多層膜に対する将来的な応用も想定して無機多層膜も採用し、TXRPS測定から電子状態・組成の評価を行った。さらに、入射角を変えながら光電子強度の測定を行い、組成の深さ方向の依存性を評価した。また、周期的無機多層膜の評価に於いては、ブラッグ反射のXPSスペクトルに及ぼす影響も検討している。

A.2 全反射X線光電子分光法の原理

A.2.1 光電子分光法の原理

原理は一定のエネルギーのX線(あるいは紫外線)をある固体表面に照射した時、放出される光電子のエネルギーを解析するもので、これによって物質内部にある電子の様々なエネルギー準位を探り、電子の束縛エネルギー、物質内原子の結合状態と電荷の分布など電子状態についての知識を得ることができる。

固体や分子内の電子は種々の深さの量子化されたエネルギー準位に束縛されているので、これに一定エネルギー(波長)のX線を照射したとき、放出される電子の運動エネルギーはそれぞれの準位によって異なり、いわゆる光電子スペクトルを作る。Fig.A-1にエネルギー関係を示す。X線のエネルギーを $h\nu$ 、光電子の運動エネルギーを E_k 、注目する電子の束縛エネルギー(binding energy)を E_b とすると、次の関係が成立する⁴⁾。

$$E_{bv} = h\nu - E_k - (\phi_{sp} - \phi_s) \quad (A-1)$$

ここで E_{bv} は真空準位からはかった束縛エネルギーであり、 ϕ_s および ϕ_{sp} はそれぞれの試料及び分光装置の検出部分の仕事関数である。したがってフェルミ準位 E_F からはかった束縛エネルギー E_{bf} と E_{bv} の間には $E_{bv} = E_{bf} + \phi_s$ の関係が成り立つ。

A.2.2 斜入射X線光電子分光法

光電子分光法によって、物質の結合状態や電荷の分布が分かることを述べたが、全反射角近傍に於いて入射X線の試料に対する角度を変え、光電子の強度を測定することで、結合状態や電荷分布の深さ方向の分析を行うことが出来る。この手法を一般的"斜入射X線光電子分光法"(grazing incidence x-ray photoelectron spectroscopy; GIXPS)と呼ぶ。以下に原理を詳細に説明する。

Fig.3-1に於けるj層の(x,z)座標に於ける、全電場Eは透過X線の寄与による E_j^\downarrow と、反射X線の寄与による E_j^\uparrow の和になる。

$$E_j = E_j^\uparrow + E_j^\downarrow \quad (A-2)$$

ここで、 E_j^\downarrow 、 E_j^\uparrow は、それぞれ

$$E_j^\downarrow = E_j^i \exp(-i\frac{2\pi}{\lambda} n_{jz} z) \exp\{i(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} n'_{jx} x)\} \quad (A-3)$$

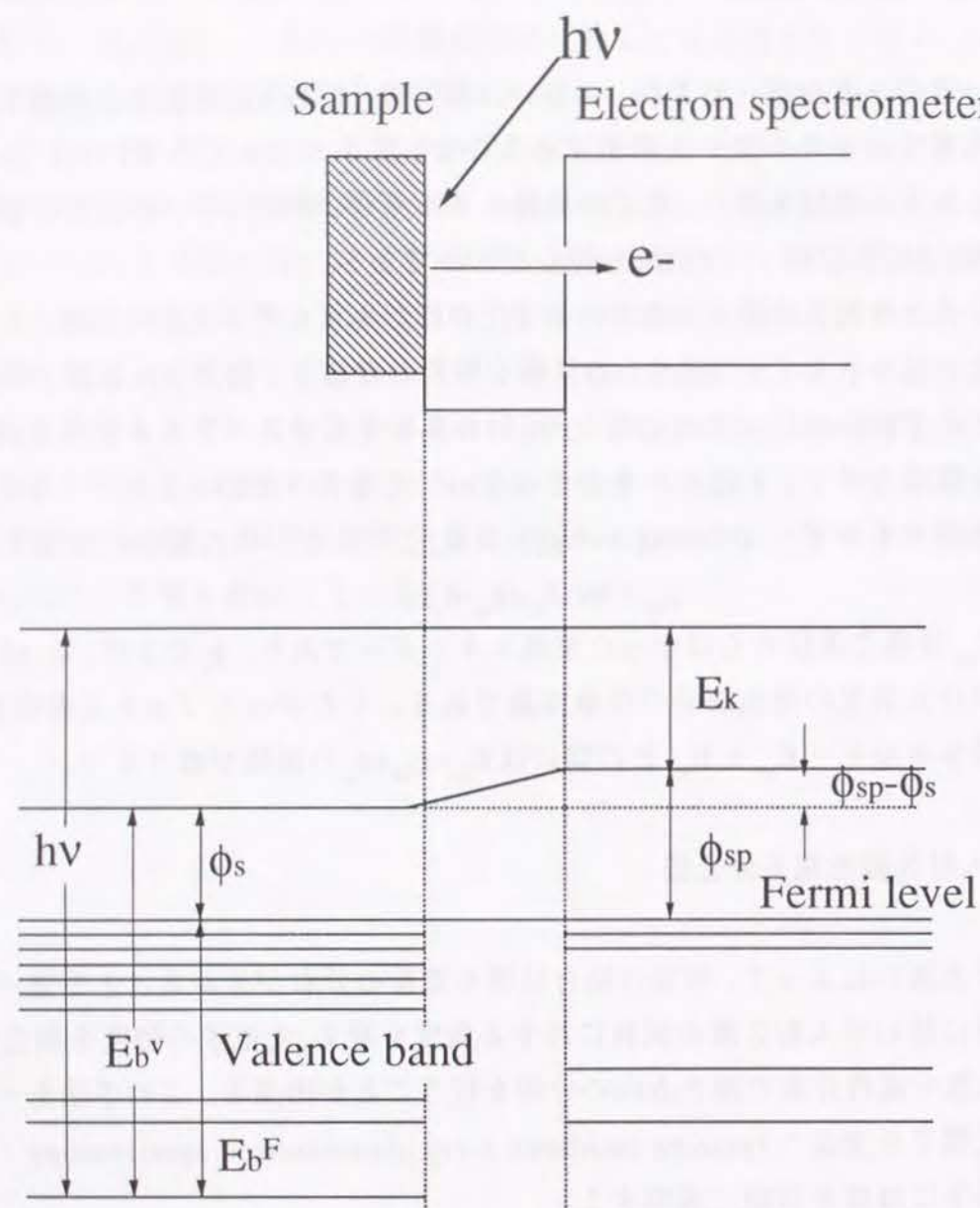


Fig.A-1 光電子分光のエネルギー関係

$$E_j^{\uparrow} = E_j^i \exp(i \frac{2\pi}{\lambda} n_{jz} z) \exp(i(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} n'_{jx} x)) \quad (A-4)$$

と表される。 E_j^i と E_j^r は透過及び反射X線のj層のトップに於ける電場強度である。

単位時間及び面積あたりのエネルギーの流れはポインティングベクトル (Poynting vector)

$$P_j = \frac{1}{2} \text{Re}(E_j \times H^*_{jz}) \quad (A-5)$$

で与えられ、特にs偏光のX線に対しては、

$$P_j = \frac{|E_j|^2}{2Z_0} n'_j \quad (A-6)$$

と表記できる。ここで、 $Z_0 = (\mu_0/\epsilon_0)^{1/2}$ は真空のインピーダンスである。

(A-3)、(A-4) 式を用いて、(A-5) 式のポインティングベクトルのz成分を求めると、以下のようなになる。

$$P_{jz} = \frac{1}{2Z_0} \{ n'_{jz} |E_j|^2 \exp(-\frac{4\pi n''_{jz} Z}{\lambda}) - n'_{jz} |E_j|^2 \exp(\frac{4\pi n''_{jz} Z}{\lambda}) + n''_{jz} [E_j^i E_j^r \exp(\frac{4\pi i n'_{jz} Z}{\lambda}) + \text{c.c.}] \} \quad (A-7)$$

ここで、c.c. は前項の複素共役である。

X線の吸収量、励起される光電子、蛍光X線の強度は $-\partial P_{jz}/\partial z$ に比例する。そこで、(A-7) 式をzで偏微分すると、

$$\frac{\partial P_{jz}}{\partial z} = \frac{|E_d|^2}{2Z_0} \mu_{j\lambda} \text{Re} \{ \sum_{m=1}^3 A_{jm} \exp(-b_{jm} z) \} \quad (A-8)$$

が、得られる。ここで、 A_{jm} 及び b_{jm} は以下の式で表される。

$$A_{j1} = \frac{2\pi \epsilon''_j |E_j|^2}{\lambda \mu_{j\lambda} |E_d|^2} \quad (A-9)$$

$$A_{j2} = \frac{2\pi \epsilon''_j |E_j|^2}{\lambda \mu_{j\lambda} |E_d|^2} \quad (A-10)$$

$$A_{j3} = \frac{2\pi\epsilon_j^* 2E_j^* E_j^r}{\lambda_{j\lambda} |E_d|^2} \quad (\text{A-11})$$

$$b_{j1} = 4\pi n_{jz}'/\lambda \quad (\text{A-12})$$

$$b_{j2} = -b_{j1} \quad (\text{A-13})$$

$$b_{j3} = -4\pi n_{jz}'/\lambda \quad (\text{A-14})$$

ここで、 q タイプの光電子を励起する原子の密度を ρ_q 、散乱断面積を σ_q とする。また電子の平均自由行程を λ_q (簡便のため、ここでは全ての層に於ける λ_q を等しいとする。)とすると、ある微少部分から励起される q タイプ光電子の試料面から角度 θ の方向への強度 $\partial I_q/\partial z$ は (A-8) 式に $C\rho_q\sigma_q \exp(-z/(\lambda_q \cos\theta))$ を掛け、次のように表される⁵⁻⁷⁾。

$$\frac{\partial I_q}{\partial z} = -C \cdot \frac{\partial P_{jz}}{\partial z} \cdot \rho_q \cdot \sigma_q \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_q \cos\theta}\right) \quad (\text{A-15})$$

ここで、 C は検出器等によって決まる定数である。次に実際、 j 層から検出される全ての q タイプの光電子の強度 I_{jq} は、(A-15) 式に対し、 $z=d_{j-1}$ から $z=d_j$ まで積分すれば得られる。即ち、

$$I_{jq} = \int_{d_{j-1}}^{d_j} -C \cdot \frac{\partial P_{jz}}{\partial z} \cdot \rho_q \cdot \sigma_q \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_q \cos\theta}\right) dz \quad (\text{A-16})$$

から計算できる。実際には、この式から得られる各々の層からの光電子の強度を積算することにより、 q タイプの光電子の入射角度依存性を計算し、実測値との比較を行う。

A.3 装置構成

XPSの実験は、高エネルギー物理学研究所の放射光施設のビームライン2Aに設置してある装置を用いて行った。アンジュレーター (undulator) から発せられる放射光X線は、Si (111) の2つの分光結晶を用いている。入射X線は直線偏光されており、電場ベクトルは水平方向に平行である。さらに試料に照射されるビームのサイズはスリットにより、垂直方向に2.0mm、水平方向に0.5mmに制限されている。

測定用の試料は、高真空仕様の真空槽⁸⁾に設置し、測定時には 10^{-6} Paのオーダーまでガス圧を下げた。真空引きは、ターボポンプとロータリーポンプで予め排気し、測定中は振動や電氣的なノイズが問題とならないようにイオンポンプのみで排気を行った。Fig.A-2に真空槽の内部構成を示す。試料ホルダーに関しては、任意の視射角において測定を実現するために、ステッピングモーターによって回転導入端子を動かし、試料表面の入射X線に対する角度が変えられるように設計してある。電子エネルギー分析器は、広領域エネルギーの電子を検出可能なRIGAKU製のXPS-7000システムを使用した。入射X線と検出器のなす角は 75° である。また、真空槽内部には蛍光板が設置してあり、X線の全反射状態を確認することが出来る。

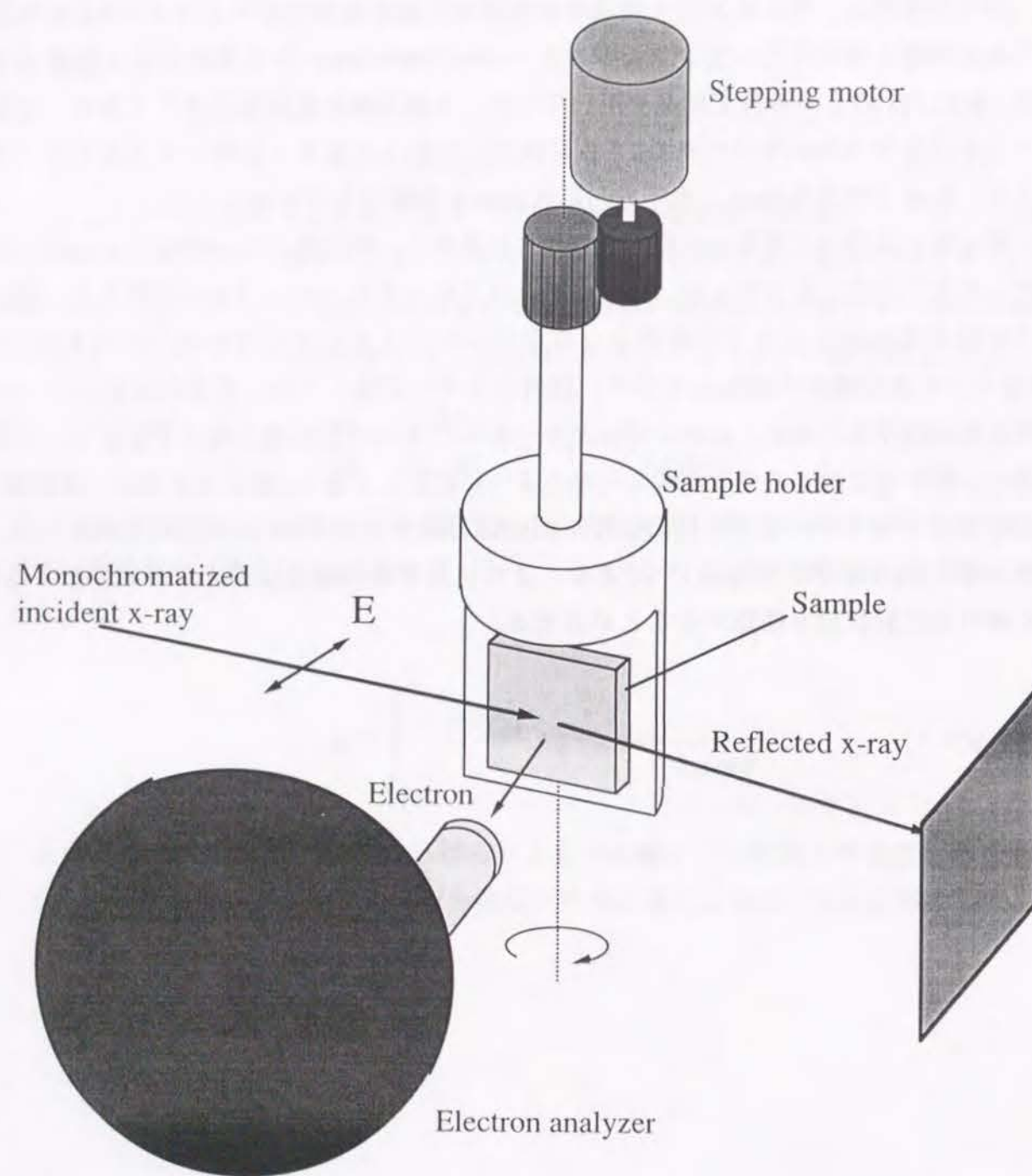


Fig.A-2 全反射光電子分光装置の構成

A.4 CuPc/Si膜のXPS測定

A.4.1 実験方法

試料は3インチSi(100)ウェハーにCuPcを蒸着したものを用いた。ここでは高強度の放射光X線の照射による試料の帯電を防ぐために、基板に導電性のものを用いた。試料作製には汎用蒸着装置を用い、真空度 $1 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa、基板温度約30℃、蒸着速度約0.032nm/secの条件下で蒸着を行い、膜厚が5nmの試料を作製した。シンクロトン放射光はSi(111)モノクロメーターで2444eVに単色化して、入射角 $\phi=4.4$ 及び19.7mradでXPSのスペクトルを測定した。その後、さらに深い層からの信号も得るために、入射X線のエネルギーを2796eVに変更し、Si KLL Auger、O1s、N1s、Cu2pの信号の強度の入射角依存性を測定した。

A.4.2 結果と考察

CuPc/Si膜に対して、入射角 $\phi=4.4$ mrad、19.7mradで測定したXPSスペクトルをFig.A-3(a)及び(b)に示す。ここで、2444eVの入射X線に対するSi表面の全反射臨界角 ϕ_c は12mradと計算されるため、Fig.A-3(a)及び(b)はそれぞれ全反射臨界角以下及び以上の入射角条件下で得られたX線プロファイルということになる。これらのプロファイルを比較すると、全反射条件下ではCuPcの構成元素からの信号(Cu2p、N1s、C1s)のみが感度良く検出され、非全反射条件時にSiからの信号(KLL、KLM Auger line)が検出されている。さらに、N1s、C1sピークの高エネルギー側に、主に光電子の個体中に於ける非弾性散乱が原因となるバックグラウンドが観測されるが、全反射条件下に於いてこれらの強度が極度に減少し、S/N比の良いXPSプロファイルが得られていることが分かる。全反射条件時のX線の侵入深さは数nmであり、光電子の非弾性平均自由行程(inelastic mean free path; IMFP)と同程度である。従って、試料の深い部分からの光電子は発生せず、結果として非弾性散乱によるバックグラウンドが減少する。Fig.A-4に、Fig.A-3(a)を拡大したCu2pのスペクトルを示すが、そのサテライトピークが文献に示されるCuPcの特徴的な形を呈しており、明らかにCuPcから検出された信号であることが分かる。

CuPcの構成元素の中には酸素はないが、Fig.A-3にO1sピークが観測されており、試料中のある部分に酸素が含まれていることが分かる。この酸素原子の由来を明らかにするために、Si KLL Auger、O1s、N1s、Cu2pピーク強度の入射角依存性を測定した。

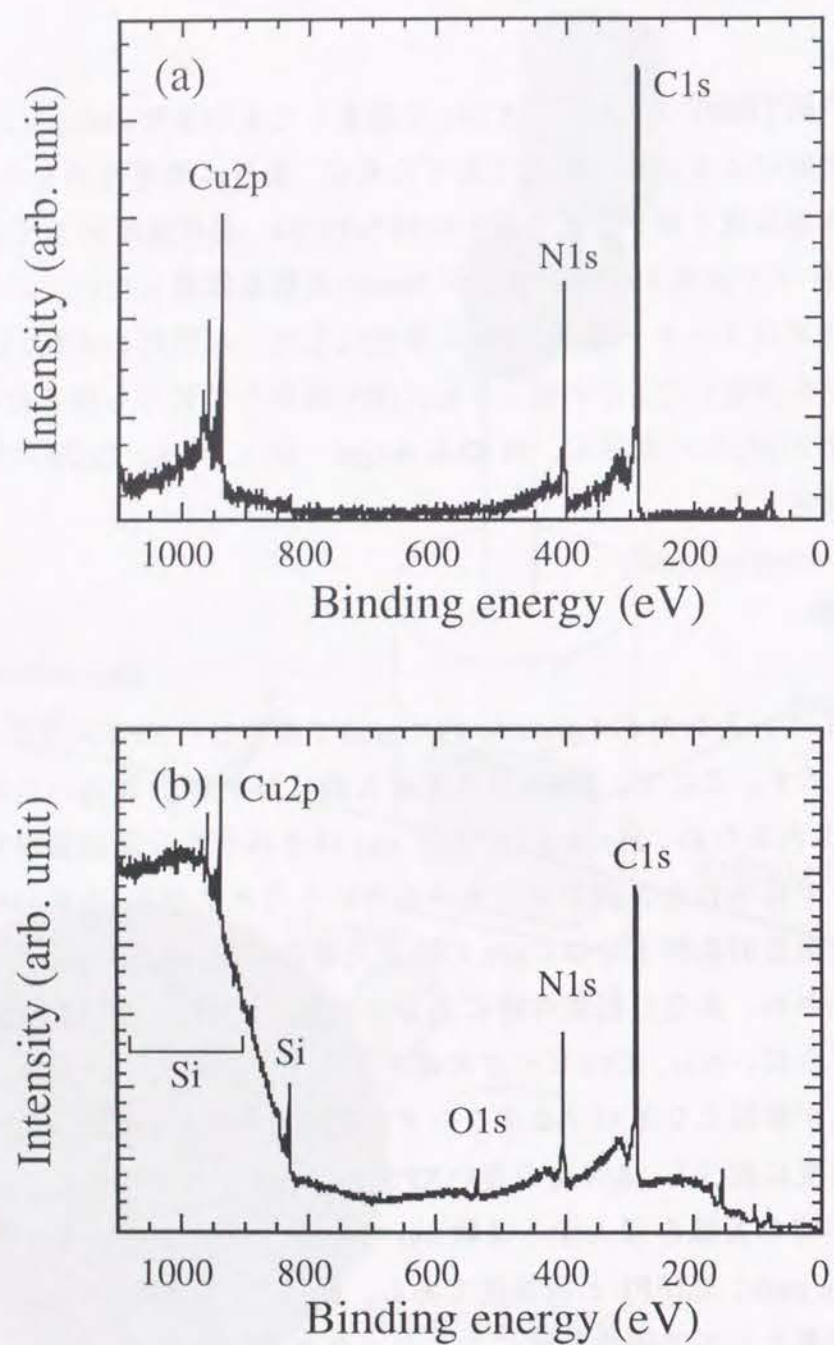


Fig.A-3 全反射 (a) 及び非全反射条件時 (b) に於ける CuPc/Si からの XPS スペクトル

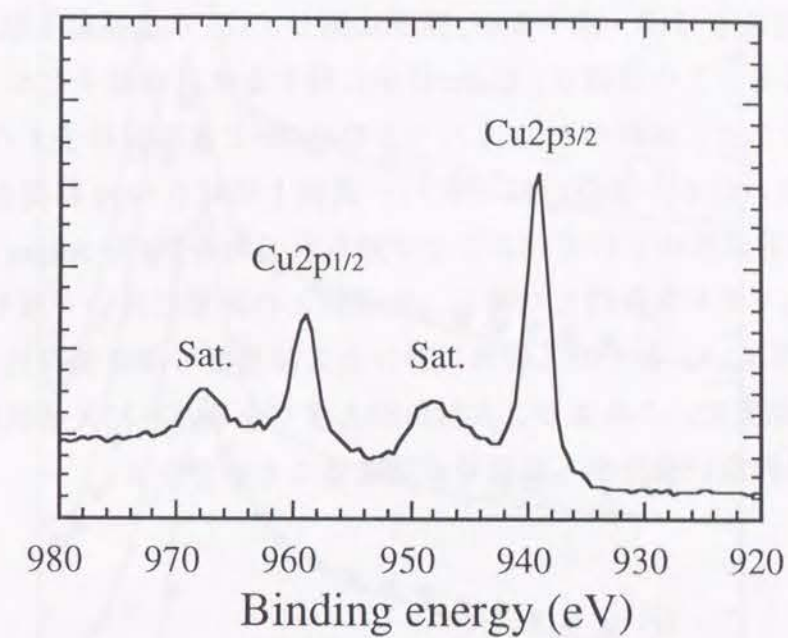


Fig.A-4 Cu2p 部分を拡大した XPS スペクトル
Sat. : Satellite peaks

Fig.A-5に、その実験結果を示す。このグラフから、NとCu、そしてOとSiの信号が同様の入射角依存性を示しており、最大強度となる入射角度は、お互い2mrad程度異なっている。これは、観測された酸素の信号がCuPc中からではなく、Si表面の酸化膜から発生していることを示唆している。

これらの信号の強度の増加はある界面での全反射現象に伴う x-ray standing wave (XRSW) のために生じたものであり、これを定量的に評価するために具体的に、Si KLL Auger 及び O1s、N1s、Cu2p 光電子強度の理論計算を行い、Fig.A-5に示すように実測値とのフィッティングを行った。最も一致した光電子強度の理論曲線から導かれるモデルを Fig.A-6 に示す。CuPc 層の膜厚及び密度はそれぞれ7nm、1.60g/cm³である。密度は α -CuPcバルクの密度とほぼ一致するが、膜厚に関しては、水晶振動子膜厚モニタ計の与えた値と若干異なる。この原因は、CuPc 分子に対する水晶振動子と Si ウェハー表面の吸着係数の違いのため、実際の Si ウェハー上の CuPc と水晶振動子上の CuPc の膜厚が異なったためと思われる。また、Si ウェハー表面上には0.5nm 程度の SiO₂ 酸化膜層 (2.2g/cm³) が一般的に形成されていることが知られているが¹⁰⁾、Auger 及び光電子強度の理論計算にこのモデルを採用した場合、実測値との非常に良い一致を示した。また、Fig.A-6 のモデルを用い、各々の入射角に於ける X 線強度の深さ依存性を計算し、その結果を Fig.A-6 に加えた。これより、入射角が大きくなると共に X 線強度の侵入深さが増していき、試料の深い部分からの信号が強まることが分かる。

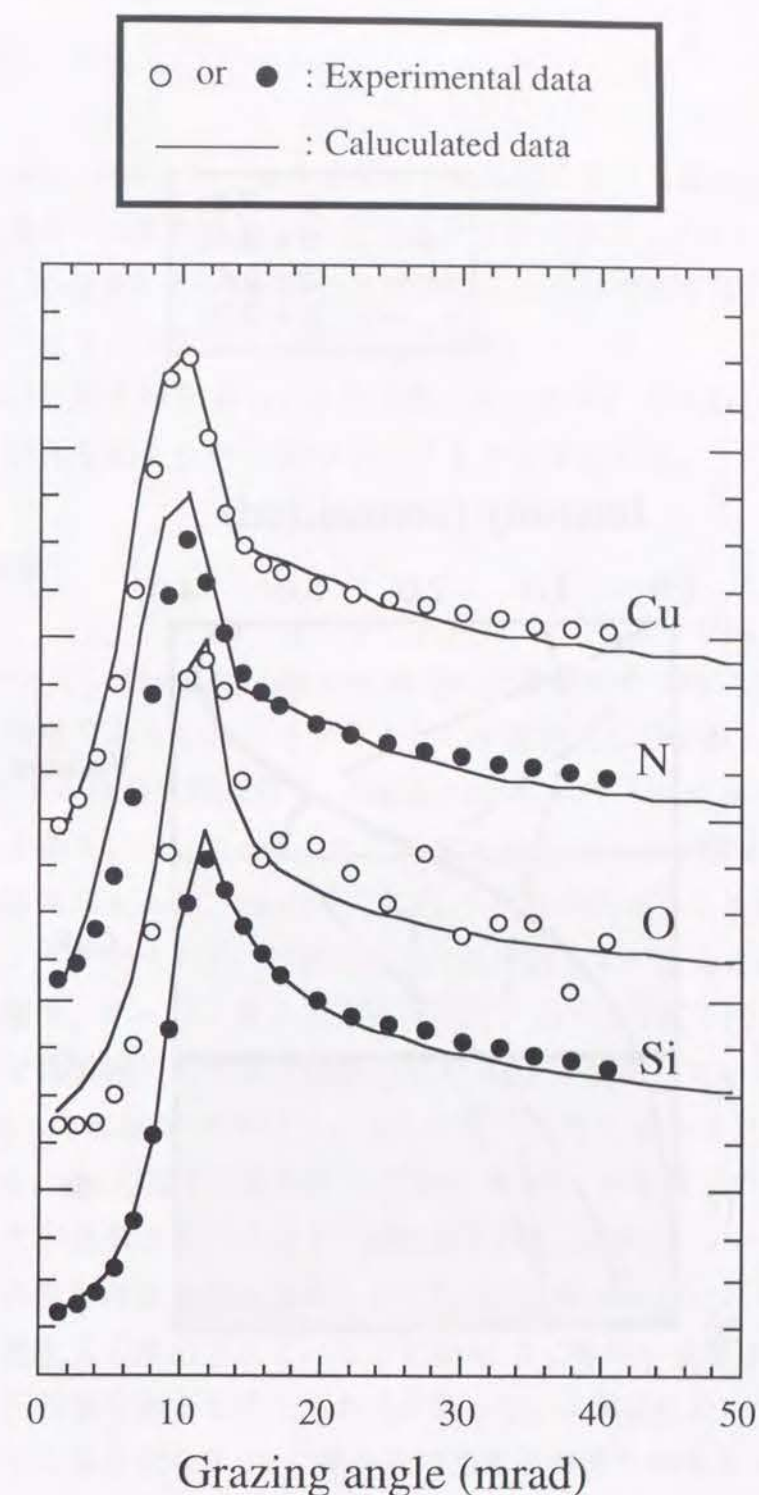


Fig.A-5 Cu2p、N1s、O1s 光電子及び Si KLL Auger 線強度の入射角依存性

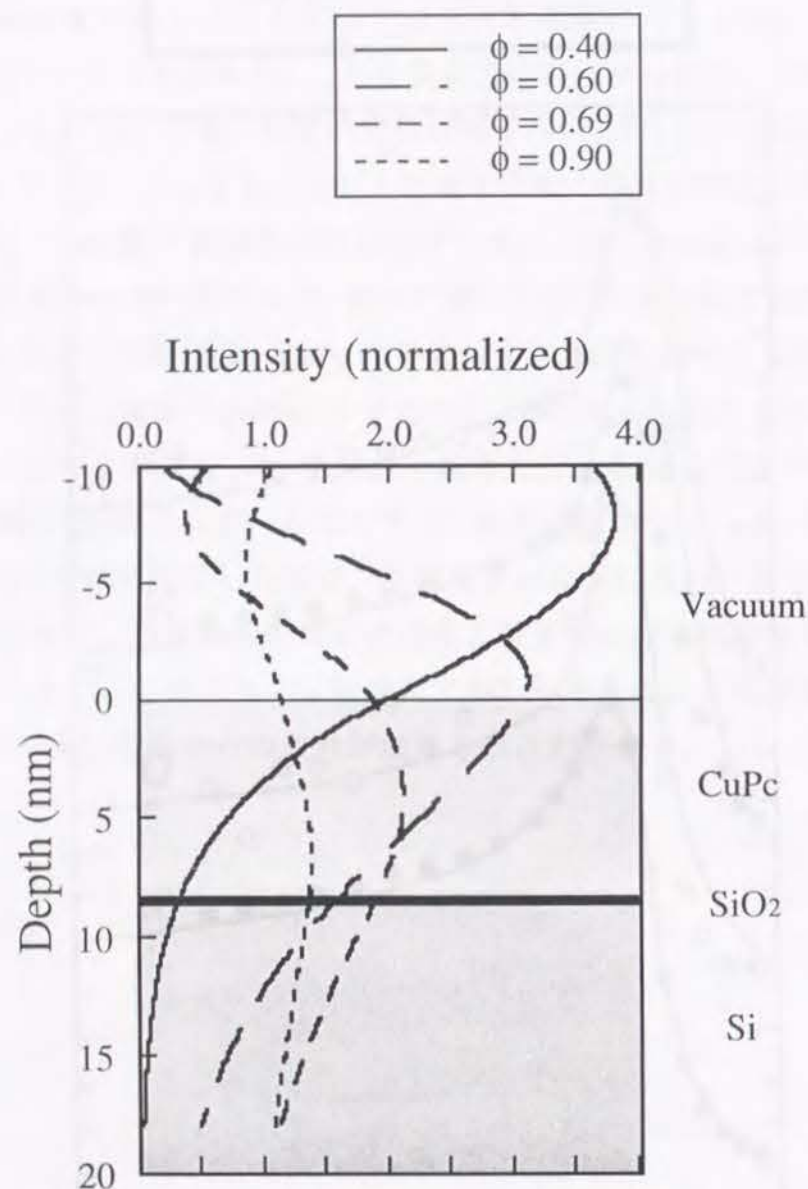


Fig.A-6 CuPc/Si の深さ方向の組成分布及びX線強度の深さ依存性

A.5 (Mo/B₄C)₃₀/Si多層膜のXPS測定

A.5.1 実験方法

試料として用いた (Mo/B₄C)₃₀/Si 多層膜は、軟X線ミラー又は分光用にNTT境界研が開発したものである¹¹⁾。製膜法としてrf-マグネトロンスパッタ法を用い、Si上にMoとB₄Cを交互積層して作製した。Mo層とB₄C層のそれぞれの膜厚は、3.1及び3.8nmであり、その1周期の長さの乱れは±1.0%以内である。

シンクロトロン放射X線をSi(111)モノクロメーターにより2174eVに単色化して試料に入射し、入射角を変えながらXPSスペクトルを測定した。

A.5.2 結果と考察

Fig.A-7 (a)、(b) に、(Mo/B₄C)₃₀/Si から得られた典型的なXPSスペクトルを示す。スペクトルは最大強度であるO1sピークを1として規格化してある。ここでは、Fig.A-7 (a) に示すスペクトルは全反射条件下、Fig.A-7 (b) に示すスペクトルは非全反射条件下で得られたものであり、入射角φはそれぞれ12.6及び23.5 mradである。(後の測定から分かる全反射臨界角はφ_c = 18.3 mradである。) これらのスペクトルから、全反射条件下ではバックグラウンドが抑えられ、相対的にS/N比が増していることが分かる。バックグラウンドは主に光電子、オージェ電子の非弾性散乱、又は二次電子によるものなので、全反射臨界角以下ではX線の侵入が薄膜表層(～3 nm)で留まっていることがこの結果からも分かる。Fig.A-7の両XPSスペクトルから得られた光電子はMo3s、3p、3d、O1s、2s及びC1sである。Mo光電子は試料からのものであり、O光電子の存在からMo表面が酸化していることが推察される。一方、Bの信号は得られていないが、C1sピークは得られており、この信号の由来が問題となる。このC1sピークが全反射条件下で、非全反射条件時よりも感度良く検出されていることから、B₄C層から検出されたものではなく、表層に付着した汚染物であると考えられる。従って、本測定に於いてはB₄C層からの信号は得られなかったことになる。B₄C層からの光電子が得られなかった原因には、Mo及び酸化Mo層によって光電子が遮られたことが考えられる。(多層膜にB及びCの元素が含まれていることは、X線蛍光分析法で確認してある。)

ここでOとMo原子の深さ方向分布の評価と光電子強度に対するBragg反射の効果を調べるために、入射角を変えながらXPSの測定を行った。Fig.A-8にO1sとMo3dピーク強度の入射角依存性を示す。両プロファイルの比較から、その形状が非常に似ており、

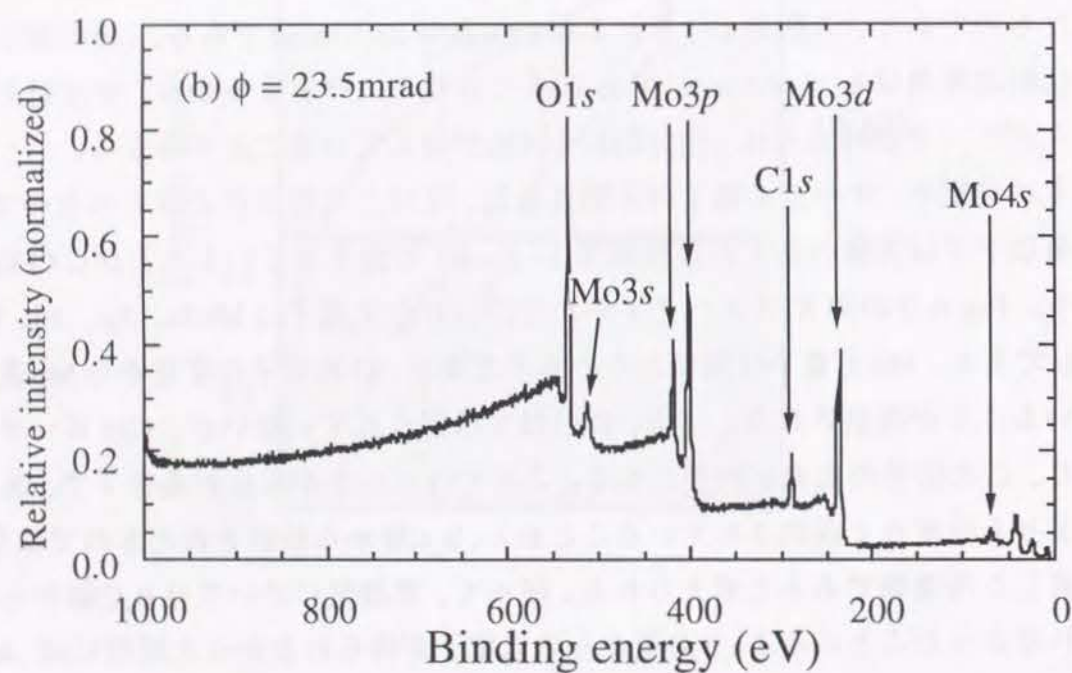
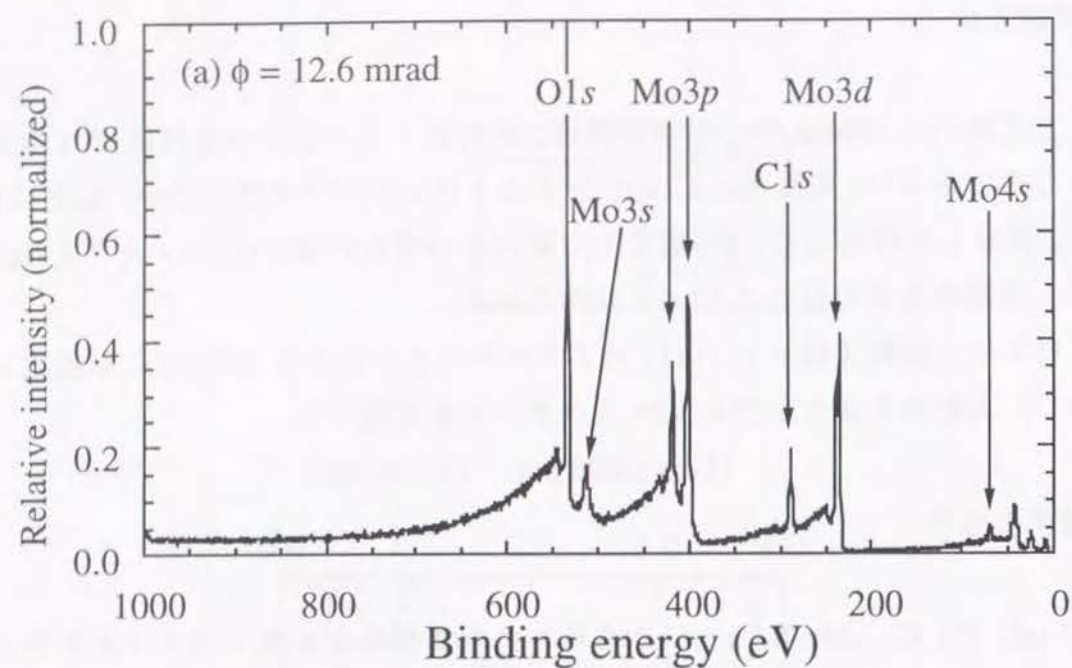


Fig.A-7 全反射 (a) 及び非全反射条件下 (b) に於ける
(Mo/B₄C)₃₀/Si からの XPS スペクトル

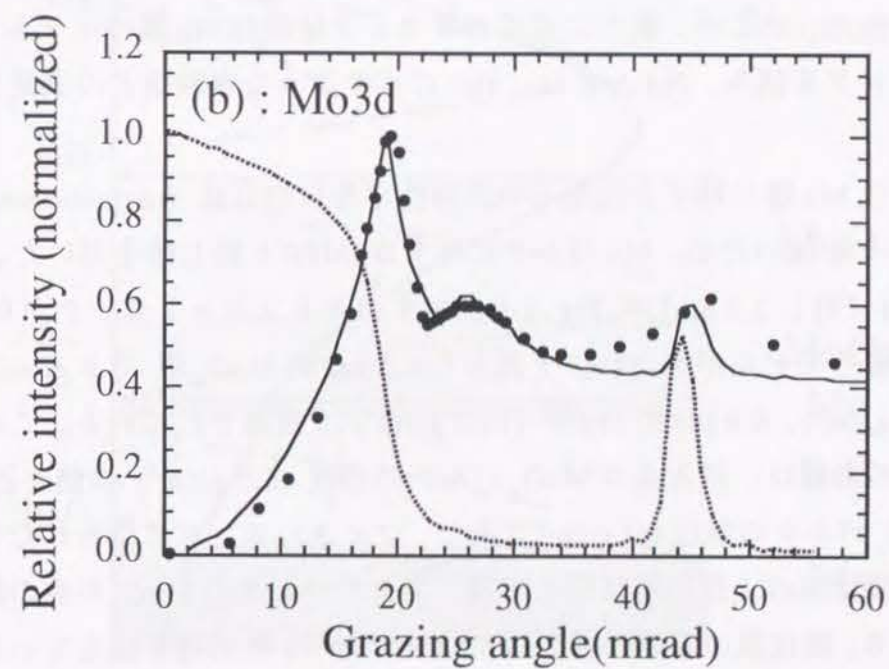
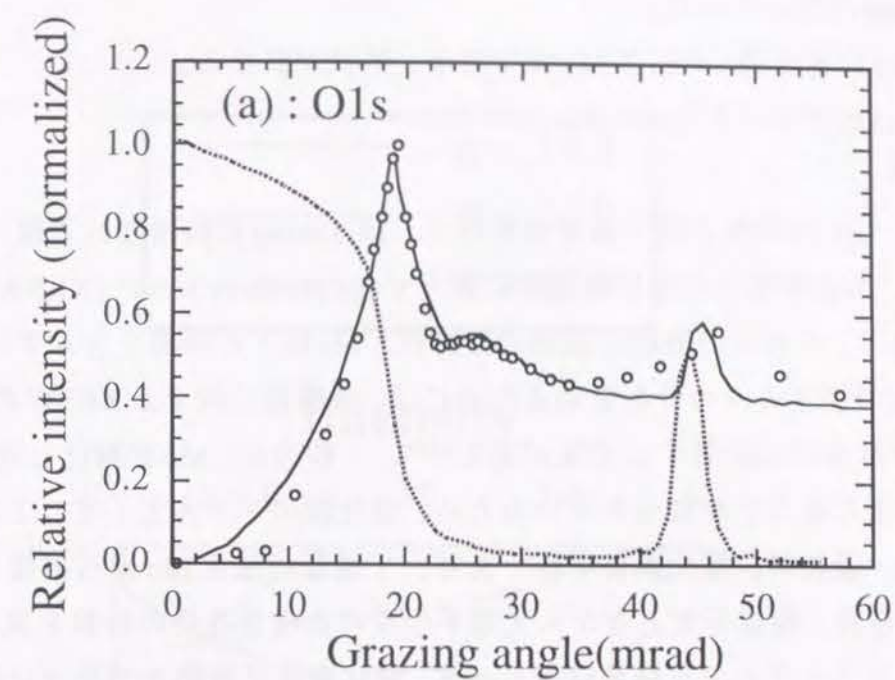


Fig.A-8 O1s (a) 及び Mo3d (b) 光電子強度の入射角依存性

以下に記す3つの際立った特徴を示すことが分かる。

- (i) : 18.3 mradの鋭いピーク。
- (ii) : 26 mradにある肩。O1sとMo3dで若干、形状が異なる。
- (iii) : 47 mradのブロードなピーク。

まず、(i)、(ii)の現象に関する考察を行う。18.3 mradに観測される鋭いピークと26 mradの肩は、ある界面での全反射現象に伴うx-ray standing wave (XRSW)のために生じたものであり、これらの形状は表面近傍のOとMo原子の情報を含んでいる。従って、これらの元素の深さ方向の分布を知るためには、多層膜に対するXRSWの理論を用い、光電子強度を具体的に計算する必要がある^{12,13)}。一般的に、Moが酸化した場合に MoO_2 又は MoO_3 が生じることが知られているため、酸化膜のモデルとして、これらの化合物を用いた^{14,15)}。最初に、酸化膜は単層であり、1種類の酸化Moから構成していると仮定し、膜厚、密度、組成を変えながら光電子強度の角度依存性の計算を試みた。しかしながら、良いフィッティング結果は得られず、酸化膜は単層膜モデルでは説明できないことが示唆された。そこで、新たに組成の異なる2層酸化Mo膜のモデルを立てて、再びフィッティングを試み、Fig.A-8 (a)、(b)に示すような実験値との満足いく結果を得た。

ここで、酸化Mo層に対する光電子の非弾性平均自由行程 (inelastic mean free path; IMFP) のデータが無い場合、Moバルクに対するIMFPと同じ値を用いた。(O1sに対し2.8 nm、Mo3dに対し2.4 nm)¹⁶⁾ Fig.A-8に示すベストフィットデータから、Fig.A-9に示す酸化Mo層のモデルが導かれ、上部から4.2 nmの MoO_3 層 (3.9 g/cm³)、2.2 nmの MoO_2 層 (6.7 g/cm³)、0.6 nmのMo層 (10.2 g/cm³)で構成されている。このモデルに於ける MoO_2 層の密度は、斜方晶の MoO_2 バルクの密度 (6.5 g/cm³)の値に近い¹⁷⁾。一方、単斜晶の MoO_3 バルクの値は4.7 g/cm³であり、フィッティングで得られたものよりかなり大きく¹⁸⁾、酸化膜の上部の層に関しては、アモルファスの MoO_3 か他の酸化状態である可能性がある。酸化膜の膜厚の合計は6.4 nmであり、熱処理を加えていないにも関わらず、大変厚い。しかしながら、 B_4C 層からの信号が検出されなかった事実を考えると、酸化膜が厚いことも十分に考えられる。

以上、(i)、(ii)の2つの特徴は、界面での全反射現象によってXRSWが立ち、電場が強められることにより発生することを既に述べたが、具体的なX線強度の増加を確認するため、Fig.A-9のモデルから電場強度の深さ依存性を計算し、Fig.A-9にその結果を加えた。

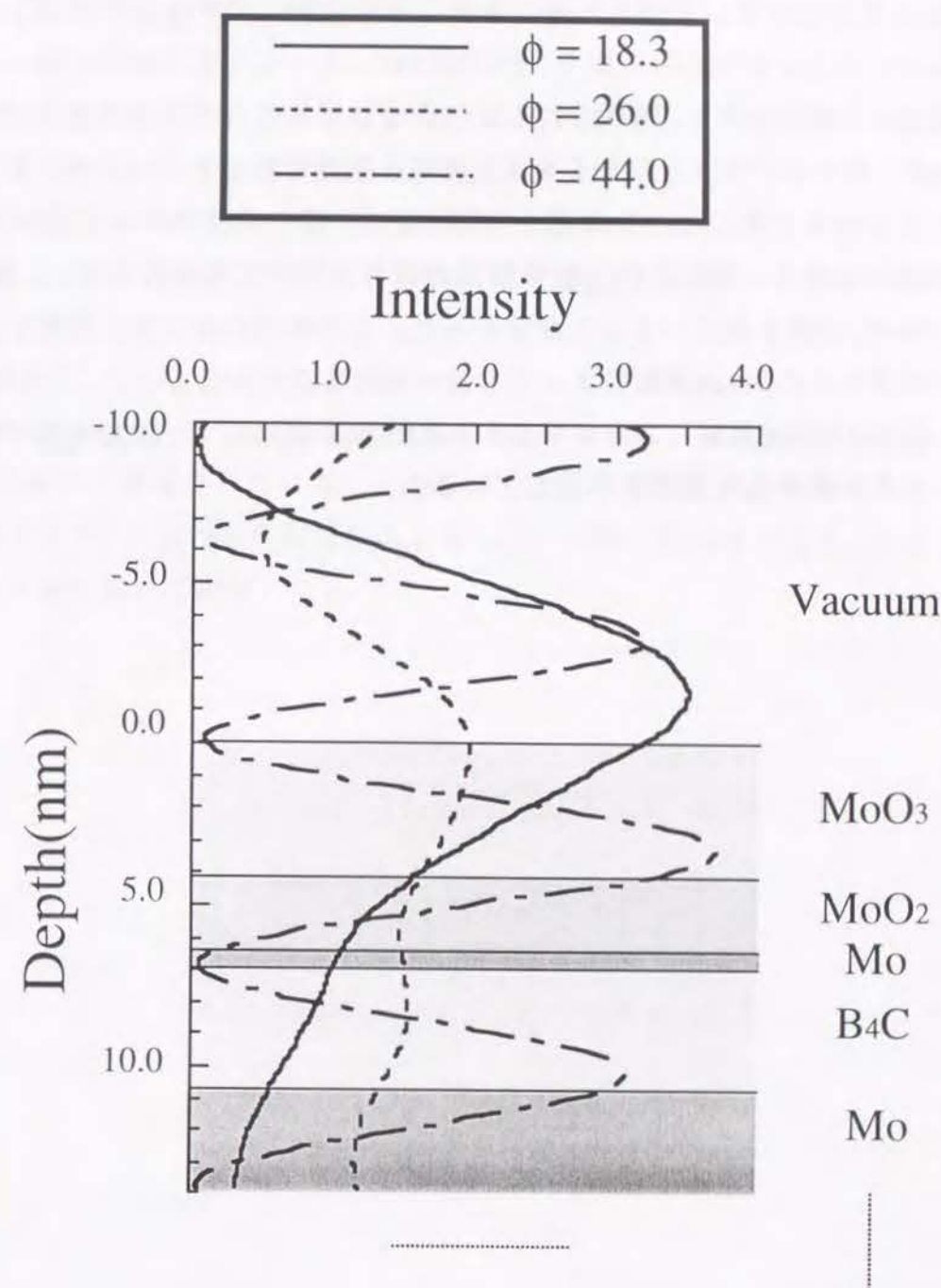


Fig.A-9 (Mo/ B_4C)₃₀/Si 表層の酸化状態のモデルとX線強度の深さ依存性

次に (iii) の形状に関する考察を行う。まず、超格子構造からのブラッグ反射の効果を調べるために、Fig.A-9 のモデルから計算される反射率の計算を行い、既示した Fig.A-8 のグラフに反射率理論曲線を加えた。反射率曲線中の 44 mrad のピークは超格子構造からの 1 次の反射に対応しており、光電子強度の 47 mrad のピークの発生と何らかの関係があることが分かる。多層膜内及びその上部の空間には Fig.A-9 に示すような XRSW が形成されることが知られており、その XRSW によって光電子強度が強められたと考えられる¹³⁾。しかしながら、観測されるピークは計算値のものよりかなりブロードである。それ故、様々なパラメーターを変え、光電子強度の計算を行ったが、実験値と一致させることは出来なかった。この原因の究明は、今後の課題であると思われる。

我々は GIXPS 法により、 $(\text{Mo/B}_4\text{C})_{30}/\text{Si}$ 多層膜の深さ方向の元素分析を行い、酸化 Mo 膜に MoO_3 と MoO_2 が含まれていることが分かった。この結果に加えて、光電子強度の放出が超格子構造からの Bragg 反射によっても強められることが分かった。この現象は、全反射現象と同様、Bragg 反射によって発生する XRSW を使用して、GIXPS 法で材料表面分析を行うことが出来る可能性を示唆している。

A.6 結論

超薄膜の物性を評価する手法として注目されている TXRPS 法を CuPc 超薄膜、無機多層膜試料に適用し、その化学状態・組成の深さ方向の評価を行い、この手法の有用性を実証した。以下、本章での研究から得られた結果を記す。

(1) CuPc/Si の光電子スペクトルを測定し、全反射条件下では基板である Si からの信号が全く出ないこと、そして表面感度が極度に向上することが分かった。さらに、入射角を変えながら各元素からの信号強度を測定することにより、深さ方向の元素分布の評価を行った。特に、XPS ピークとして酸素 1s が認められたが、Si 表面の酸化膜に由来することが判明した。

(2) $(\text{Mo/B}_4\text{C})_{30}/\text{Si}$ に TXRPS 法を適用することにより、Mo 表面の酸化膜が MoO_3 及び MoO_2 の層から構成されていることが分かった。さらに、超格子構造からの Bragg 反射の影響により、界面の全反射現象によるものと同様に XRSW が立ち、光電子強度が増加される現象を初めて観測した。

- 1) J. R. Waldrop and M. J. Cohen : Appl. Phys. Lett., **38** (1981) 53.
- 2) J. R. Waldrop and R. W. Grant : Appl. Phys. Lett., **34** (1979) 630.
- 3) J. Bufler, M. Abraham, M. Bouvet, J. Simo and W. Gopel : J. Chem. Phys., **95** (1991) 8459.
- 4) 染野 檀、安盛岩雄 : "表面分析" (講談社サイエンティフィク、1976) 第6章
- 5) M. J. Chester and T. Jach : Phys. Rev., **B48** (1993) 17262.
- 6) M. J. Chester, T. Jach and S. M. Thurgate : J. Vac. Sci., Technol. **B11** (1993) 1969.
- 7) T. Jach, M. J. Chester and S. M. Thurgate : Rev. Sci. Instrum., **65** (1994) 339.
- 8) Y. Takata : J. Sci. Hiroshima Univ., **A56** (1992) 1.
- 9) J. Kawai and K. Maeda : Physica C, **185-189** (1991) 981.
- 10) T. Ohta et al. : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., **A246** (1986) 760.
- 11) H. Takenaka, T. Kawamura and Y. Ishii : Proc. on Extreme Ultraviolet Lithography, **23** (1995) 26.
- 12) T. Jach, M. J. Chester and S. M. Thurgate : Rev. Sci. Instrum., **65** (1994) 339.
- 13) D. K. G. de Bore : Phys. Rev., **B44** (1991) 498.
- 14) E. Minni and F. Werfel : Surf. Interface Anal., **385** (1988) 12.
- 15) G. H. Smudde, Jr. and Peter C. Stair : Surf. Sci., **65** (1994) 317.
- 16) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn : Surf. and Interf., Anal., **11** (1988) 577.
- 17) B. G. Brandt and A. C. Skapski : Acta Chem. Scand., **21** (1967) 661.
- 18) N. Floquet and O. Bertrand : J. Solid State Chem., **93** (1991) 96.

- (1) **Study of Vertically Oriented Linear-Chain Molecules by Energy Dispersive X-ray in-Plane Diffractometer**
Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, **34** (1991) 125.
Kouichi Hayashi, Yuji Yoshida, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige
- (2) **Study of Organic Ultra Thin Films by Energy Dispersive X-ray In-Plane Diffractometer**
Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, **34** (1991) 121.
Toshihisa Horiuchi, Kouichi Hayashi, Yuji Yoshida and Kazumi Matsushige
- (3) **In-Situ X-Ray Observation of in-Plane Cohesive Structure in Evaporated Thin Films**
Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, **35** (1992) 271.
Kouichi Hayashi, Kenji Ishida, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige
- (4) **Evaluation of Epitaxially-grown Organic Evaporated Films**
Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, **35** (1992) 275.
Kenji Ishida, Kouichi Hayashi, Yuji Yoshida, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige
- (5) **Imaging of Polar Liquid Crystal Molecules by Scanning Tunneling Microscope**
Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, **35** (1992) 267.
Yasuo Takebayashi, Kouichi Hayashi, Yuji Yoshida, Seiji Taki, Hiroataka Okabe, Toshihisa Horiuchi, Kazuhiro Hara, Kazumi Matsushige, Kenji Takehara, Kazuaki Isomura and Hiroshi Taniguchi
- (6) **In-Situ X-Ray Observation of Molecular Structure in Organic Thin Films during Evaporation Process by Total Reflection In-Plane X-Ray Diffractometer**
Japanese Journal of Applied Physics, **31** (1992) 4081. (平成5年度応用物理学会賞受賞)
Kouichi Hayashi, Kenji Ishida, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige
- (7) **Structural Evaluation of Epitaxially-Grown Organic Evaporated Films by Total Reflection X-ray Diffractometer**
Journal of Applied Physics, **73** (1993) 7338.
Kenji Ishida, Kouichi Hayashi, Yuji Yoshida, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige
- (8) **全反射X線回折法による超薄膜の配向評価**
高分子, **42** (1993) 688.
林 好一、堀内俊寿、松重和美

- (9) **Observation of Molecular Reorientations in Vapor-deposited Organic Thin Films during Heat Treatment by Energy-dispersive Total Reflection X-ray Diffractometry**
Thin Solid Films, **245** (1994) 44.
Kouichi Hayashi, Kenji Ishida, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige
- (10) **STM Observation of a Polar Liquid Crystal and its Computer Simulation**
Japanese Journal of Applied Physics, **32** (1993) 1716.
Kazumi Matsushige, Seiji Taki, Hirotaka Okabe, Yasuo Takebayashi, Kouichi Hayashi, Yuji Yoshida, Toshihisa Horiuchi, Kazuhiro Hara, Kenji Takehara, Kazuaki Isomura and Hiroshi Taniguchi
- (11) **In-Situ X-Ray Observation of Copper Phthalocyanine Thin Films during Evaporation Process**
Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, **37** (1994) 295.
Kouichi Hayashi, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige
- (12) **Observation of Molecular Orientation in Epitaxially-Grown Organic Evaporated Films by Total Reflection X-ray Diffractometer**
Transaction of Material Research Society in Japan, **15A** (1994) 579.
Kenji Ishida, Kouichi Hayashi, Yuji Yoshida, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige
- (13) **The Estimation on Molecular Orientations in Copper-Phthalocyanine Thin Films by Total Reflection in-plane X-Ray Diffractometer**
Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan, **26s** (1995) 125.
Kouichi Hayashi, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige
- (14) **Simultaneous Analysis of Total Reflection X-Ray Diffraction and Fluorescence from Copper-Phthalocyanine Thin Films during Evaporation Process**
Japanese Journal of Applied Physics, **34** (1995) 200.
Kouichi Hayashi, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige
- (15) **Total Reflection X-Ray Excited Photoelectron Spectra of Copper Phthalocyanine Thin Layer on Si Wafer**
Applied Physics Letters, **67** (1995)
Jun Kawai, Shin'ichi Kawato, Kouichi Hayashi, Toshihisa Horiuchi, Kazumi Matsushige and Yoshinori Kitajima

- (16) **Photoelectron Spectra Enhanced by X-Ray Total Reflection and Diffraction from Periodic Multilayer**
Applied Physics Letters, submitted.
Kouichi Hayashi, Shin'ichi Kawato, Toshihisa Horiuchi, Kazumi Matsushige Yoshinori Kitajima, Hisataka Takenaka and Jun Kawai
- (17) **Anomalous Changes in Electric Conductivity of Cu-Phthalocyanine Observed during Evaporation Process**
Molecular Crystals and Liquid Crystals, in press.
Shin'ichi Kawato, Kouichi Hayashi, Toshihisa Horiuchi, Kazumi Matsushige
- (18) **The in-Situ Observation of Organic Thin Films during Growth Process by Using Grazing Incidence X-Ray Diffraction and Fluorescence Methods**
Advances in X-Ray Analysis, submitted.
Kouichi Hayashi, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige
- (19) **Novel GIX² Apparatus for Thin Film Analysis Using Color Laue Method**
Advances in X-Ray Analysis, submitted.
Toshihisa Horiuchi, Kenji Ishida, Kouichi Hayashi, Kazumi Matsushige, Atsushi Shibata
- (20) **Direct observation of the crystallization in EL organic thin films by total reflection X-ray diffractometer**
Thin Solid Films, in press.
Kenji Orita, Kouichi Hayashi, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige

口頭発表論文リスト

- (1) 全反射超薄膜面内X線回折計
平成2年度応用物理学会九州支部講演会 (近畿大九州工学部、1990年12月)
林 好一、吉田郵司、堀内俊寿、松重和美
- (2) 垂直配列した直鎖状分子の面内X線回折による研究
平成3年度応用物理学会春期大会 (東海大湘南校舎、1991年3月)
林 好一、吉田郵司、堀内俊寿、松重和美
- (3) エネルギー分散型全反射薄膜面内X線回折計を用いた有機超薄膜の構造評価
第40回高分子学会年次大会 (京都国際会議場、1991年6月)
林 好一、吉田郵司、堀内俊寿、松重和美
- (4) 有機超薄膜の面内X線回折による研究
第28回化学関連支部合同九州大会 (九州大、1991年7月)
林 好一、吉田郵司、堀内俊寿、松重和美
- (5) 面内X線回折計による有機超薄膜の凝集構造に関する研究
平成3年度応用物理学会秋季大会 (岡山大、1991年10月)
林 好一、石田謙司、吉田郵司、堀内俊寿、松重和美
- (6) 有機蒸着膜の面内凝集構造に関する研究
平成3年度物理学会九州支部講演会 (福岡大、1991年11月)
林 好一、石田謙司、吉田郵司、堀内俊寿、松重和美
- (7) 全反射面内X線回折計による超薄膜有機分子の蒸着過程の動的測定
第41度高分子学会年次大会 (パシフィコ横浜、1992年5月)
林 好一、石田謙司、吉田郵司、堀内俊寿、松重和美
- (8) 高真空下における有機薄膜分子の蒸着及び熱処理過程の動的観測
第29回化学関連支部合同九州大会講演 (九大、1992年7月)
林 好一、石田謙司、吉田郵司、堀内俊寿、松重和美
- (9) 全反射X線回折法による有機超薄膜の動的構造評価
九州地区高分子学会若手研究会講演会 (福岡市立国民宿舎千石荘、1992年7月、招待講演)
林 好一

- (10) 有機超薄膜分子の熱処理過程の動的観測
平成4年度繊維学会秋季研究発表会 (九大、1992年10月)
林 好一、石田謙司、堀内俊寿、松重和美
- (11) 有機超薄膜分子構造の動的評価
平成4年度応用物理学会九州支部講演会 (琉球大、1992年12月)
林 好一、石田謙司、堀内俊寿、松重和美
- (12) 銅フタロシアニン蒸着膜の動的構造評価
平成5年度応用物理学会春期大会 (青山学院大、1993年3月)
林 好一、堀内俊寿、松重和美
- (13) 全反射面内X線回折計によるフタロシアニン蒸着膜の構造評価
第42回高分子学会年次大会 (京都国際会議場、1993年5月)
林 好一、堀内俊寿、松重和美
- (14) 全反射面内X線回折計の開発と有機蒸着膜における分子構造の動的観測
平成5年度応用物理学会秋期大会 (北大、1993年10月、奨励賞受賞講演)
林 好一
- (15) 銅フタロシアニン蒸着膜の動的構造評価 (II)
平成5年度応用物理学会秋期大会 (北大、1993年10月)
林 好一、堀内俊寿、松重和美
- (16) 銅フタロシアニン超薄膜の構造と電子物性のその場観測 (I)
ドライプロセス研究会 (京大会館、1994年6月)
林 好一、川戸伸一、堀内俊寿、松重和美
- (17) 銅フタロシアニン蒸着膜の動的構造評価 (III)
平成6年度応用物理学会秋期大会 (名城大、1994年9月)
林 好一、堀内俊寿、松重和美
- (18) 全反射面内X線回折と蛍光X線の同時測定による銅フタロシアニン超薄膜の動的評価
第43回高分子討論会 (九州大、1994年10月)
林 好一、堀内俊寿、松重和美

(19) The Quantitative Estimation on Molecular Orientations in Copper-Phthalocyanine Thin Films by Total Reflection in-plane and in-situ X-ray Diffractometer

The 5th Workshop on Total Reflection X-Ray Fluorescent Spectroscopy and Related Spectroscopical Methods (MITI in Tsukuba, Oct. 1994)

Kouichi Hayashi, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige

(20) 真空蒸着過程における有機薄膜のX線的”その場”観察

日本真空協会関西支部第3回研究会 (京大会館、1994年12月)

林 好一、川戸伸一、石田謙司、堀内俊寿、松重和美

(21) 蒸着極初期過程における銅フタロシアニン超薄膜構造の評価

平成7年度応用物理学学会春期大会 (東海大湘南校舎、1995年3月)

林 好一、川戸伸一、堀内俊寿、松重和美

(22) The in-Situ Observation of Organic Thin Films during Growth Process by Using Grazing Incidence X-Ray Diffraction and Fluorescence Methods

Denver conference (Colorado Springs in USA, July, 1995)

Kouichi Hayashi, Toshihisa Horiuchi and Kazumi Matsushige

(23) 全反射X線光電子分光法による無機多層膜の評価

平成7年度X線分析討論会 (名古屋工業試験場、1995年11月)

林 好一、川戸伸一、堀内俊寿、松重和美、河合 潤、北島義典、竹中久貴

謝 辞

本論文は、京都大学工学部電子物性工学教室 松重和美教授の懇切丁寧なる御指導のもとに作製したものであり、種々の御意見、御討論を頂きましたことに心より感謝致します。

本論文を編成するにあたり、京都大学工学部電子物性工学教室 藤田茂夫教授、高分子化学教室 橋本竹治教授よりご審査及び御助言を賜りましたことに対して心から感謝の意を表する次第です。

また、本研究当初から懇切丁寧なる御指導、御討論をして頂き、常に励ましの言葉を頂いた堀内俊寿助手には、特に感謝の意に耐えません。

なお、電子物性工学教室 塩崎 忠助教授からは、固体物性に関する広い御意見、御指導頂きましたことに心から感謝の意を表します。

全反射光電子分光法の研究を進めるにあたりまして、高エネルギー物理学研究所での共同実験を快くお引き受け下さいました、京都大学工学部 河合 潤助教授に心から感謝の意を表します。

さらに、姫路工大 清水 勝助教授 (元電子物性工学教室助手) には、筆者の本大学院への転入当初に於いて、公私に渡り、お世話して頂きました。ここに、心から感謝の意を表します。

筆者の修士及び博士後期課程1年時 (九州大学工学部応用物理学専攻) に於いて、日頃より装置作成、実験方法等の細やかな御助言、御指導頂きました、九州大学工学部応用物理学教室、原 一広助教授、岡部弘高助手、瀧 正二技官、百田繁春技官、生田竜也技官には、心から感謝致します。

本研究を行うにあたり、日頃より貴重な御助言で協力頂きました吉田郵司氏 (通産省工業技術院物質工学工業技術研究所)、石田謙司氏 (京都大学工学部 PD)、金谷晴一氏 (山口大学工学部 助手) に心より感謝致します。そして著者の在籍中お世話になりました京都大学工学部電子物性工学教室及び九州大学工学部応用物理学講座の修士及び博士課程の学生の皆様に深く感謝する次第です。

最後に、私を経済的及び精神的な面で支えてくれた両親に心より感謝致します。